Optische Untersuchungen zur Aufklärung der Polymerisation von Resolen

---

Inaugural-Dissertation

der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung
der philosophischen Fakultät der Universität Basel
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Gérard de Senarclens

aus Genf

Basel 1932

Druck von Thomas & Hubert, Weida i. Thür.
Spezialdruckerei für Dissertationen

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. August L. Bernoulli und Dr. Alfred Schmid.

Basel, den 21. Juni 1932.

Prof. Dr. A. Buxtorf,
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

A mon père

en témoignage de profonde gratitude pour l'intérêt et l'affection qu'il m'a témoignés au cours de mes études.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1929 bis Februar 1932 im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Basel auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Alfred Schmid ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, diesem meinem hochverehrten Lehrer sowie Herrn Prof. Dr. August L. Bernoulli, Vorsteher des Physikalisch-chemischen Institutes, meinen herzlichen Dank auszusprechen für die vielen Anregungen und wertvollen Unterstützungen, die sie mir gewährten.

Einteilung.

Seite

I. Einleitung 7
A. Übersicht 7
B. Kunstharze aus Phenol und Formaldehyd 8
C. Kondensation 12
D. Polymerisation 15
E. Eigenschaften des Resits 17
F. Problemstellung 19

II. Herstellung des Kunstharzes 20
A. Vorbemerkung 20
B. Herstellung des Resols 22
1. Bestimmung des günstigsten Mengenverhältnisses von Phenol zu Formaldehyd 22
2. Ermittlung der Ursachen der Trübung 26
3. Rolle der Azidität der Lösung, der Temperatur und der Dauer der Kondensation 27
4. Methoden zur Reinigung der kondensierten Masse 29
5. Vorkehrungen zur Erreichung möglichst farbloser Resite und Verfahren zur Entfärbung derselben 33
6. Endgültige Herstellung des für die refraktometrischen Messungen verwendeten Kunstharzes 35
C. Polymerisationsvorgang 36
D. Prüfung der Polymerisate 37
1. Wasserbestimmung 38
2. Phenolgehalt (freies Phenol) 38
3. Trockene Destillation und Bestimmung des abgespaltenen Phenols 39

III. Refraktometrische Messungen 42
A. Allgemeines 42
B. Beschreibung der verwendeten Apparatur 43

Seite

C. Die Refraktionsmessungen 46

1. Unkatalysierte Resole, die bei 72° C polymerisiert wurden . . 49

a) Resole, die sich während der Polymerisation getrübt haben oder Trübung zeigen 49

b) Visuell klare, aber optisch trübe Resole 49

c) Versuche mit visuell und optisch klaren Resolen 51

2. Unkatalysierte Resole, die bei höheren Temperaturen polymerisiert wurden 53

3. Katalysierte Resole, die bei 72° C polymerisiert wurden 54

4. Katalysierte Resole, die bei höheren Temperaturen polymerisiert wurden 57

IV. Diskussion 59

V. Zusammenfassung der Resultate 62

I. Einleitung.

A. Übersicht.

Vorliegende Arbeit bildet einen Beitrag zur Erforschung des Polymerisationsvorganges der Kunstharze, im speziellen der Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukte.

Unter Kunstharzen versteht man alle diejenigen Produkte, welche vorwiegend auf chemisch synthetischem Wege hergestellt werden mit der ursprünglichen Absicht, die natürlichen Harze zu ersetzen, wobei sich in der Folgezeit zeigte, daß die Kunstharze den natürlichen Harzen in mancherlei Hinsicht überlegen sind.

Man unterscheidet zwei Klassen:

I. Kunstharze, die aus verschiedenen chemischen Stoffen auf synthetischem Wege hergestellt werden.

II. Kunstharze, die durch Veränderung der chemischen und physikalischen Eigenschaften natürlicher Harze gewonnen werden.

Nur die Körper der ersten Klasse können als Kunstharze im strengen Sinne bezeichnet werden. Man unterscheidet in dieser Klasse vier verschiedene Gruppen.

1. Kunstharze, die durch Einwirkung von Aldehyden auf Phenole hergestellt werden. Als Aldehyde werden in der Patentliteratur außer Formaldehyd und seinen verschiedenen Anwendungsformen auch Acetaldehyd, aromatische Aldehyde und dergleichen vorgeschlagen. Als Phenole spielt das Phenol selbst, C_6H_5OH, die wichtigste Rolle; die Kresole, die Naphtole sowie deren Derivate (Halogenverbindungen, Karbonsäuren usw.), Resorcin u. a. m. werden aber auch oft erwähnt.
2. Kunstharze, die durch Einwirkung von Aldehyden auf andere kondensationsfähige Stoffe hergestellt werden. Dazu eignen

sich hauptsächlich aromatische Amine, Harnstoff (Pollack), Ketone, Kohlenwasserstoffe, Milchsäure, Schwefelammonium, aromatische Sulfamide u. a. m.

3. Kunstharze, die durch Einwirkung von Phenolen auf andere kondensierende Stoffe hergestellt werden. Besonders zu erwähnen ist die Kondensation von Phenol mit Schwefel, mit Schwefelchloriden, Thionylchlorid, Bleioxyd, ungesättigten Kohlenwasserstoffen und dergleichen.
4. Die letzte Gruppe umfaßt alle Harze, die aus verschiedenen anderen kondensierenden oder polymerisierenden Stoffen hergestellt werden. Wir denken dabei hauptsächlich an die Cumaron- und Stilbenharze, die durch Polymerisation des Cumarons bzw. Stilbens entstehen. Die Polymerisation kann bis zur Bildung unlöslicher Produkte gesteigert werden, z. B. durch Einwirkung von Schwefelsäure.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich ausschließlich mit der ersten Gruppe der gegebenen Übersicht, d. h. speziell mit den Kunstharzen, die man durch Einwirkung von Formaldehyd auf Phenol erhält und die man als „Phenoplaste“ bezeichnet.

B. Kunstharze aus Phenol und Formaldehyd.

Läßt man 1 Mol. Phenol mit 1 Mol. Formaldehyd (in 40 % wässeriger Lösung) während 60—100 Stunden bei 100° C reagieren, so bildet sich, je nach der Dauer der Reaktion, eine mehr oder weniger dickflüssige Masse. Mit diesem Vorgang ist die Bildung einer wässerigen Phase verbunden, welche noch gelöstes Phenol und Formaldehyd enthält. Das ölähnliche Produkt hat eine hellgelbe bis rotbraune Farbe, kann aber auch eine milchige Trübung zeigen, mit der eine Erhöhung der Viskosität auftritt.

Entsprechend dem Begriff der Kondensation im allgemeinen, worunter man bekanntlich in der organischen Chemie einen Zusammentritt gleicher oder verschiedenartiger Moleküle zu einem neuen Komplex mit oder ohne Abspaltung von Elementen (z. B. H_2, O_2, N_2) oder einfachen chemischen Verbindungen (z. B. H_2O, H_2S, HCl) versteht, bezeichnet man die unter Wasserabspaltung

vor sich gehende Reaktion bei der Kunstharzherstellung ebenfalls als „Kondensation“ oder „Harzbildung“.

Im Falle der Phenol-Formaldehyd-Kondensation wäre der Vorgang zu Ende geführt, wenn die vorhandenen Mengen der einzelnen Komponenten sich vollständig umgesetzt hätten. Ohne besondere Eingriffe ist aber eine theoretisch vollständige Umsetzung nie möglich, es stellen sich vielmehr Gleichgewichte ein, bei denen noch mehr oder weniger große Mengen der freien Ausgangsstoffe neben den fertigen Reaktionsprodukten vorliegen.

Mit fortschreitender Kondensation nimmt die Viskosität des Reaktionsproduktes außerordentlich stark zu, so daß es annähernd fest wird und nur unter Anwendung von hohem Druck (ca. 150 Atm.) und erhöhter Temperatur (160—170° C) wieder verflüssigt werden kann. Diese rein physikalischen Verhältnisse der überaus hohen Viskosität der Reaktionsmasse sowohl wie die physikalisch-chemische Struktur derselben — wir haben es nach unserer Auffassung hier mit einem kolloiddispersen System von Ausgangs- und Reaktionsprodukten zu tun, dessen einzelne Komponenten durch schwer zu lösende Oberflächenbindungen und Adsorptionskräfte miteinander verknüpft sind — machen es außerordentlich schwer, die nicht umgesetzten Ausgangsstoffe Wasser, Phenol und Formaldehyd sowie das durch die Kondensation abgespaltene Wasser von dem Kondensationsprodukt zu trennen. Um diese Schwierigkeiten zu vermeiden, wird der Kondensationsprozeß praktisch vor der Verfestigung abgebrochen. Der Zeitpunkt der Reaktionsunterbrechung richtet sich nach den weiteren Behandlungsmethoden. Wir lassen dabei offen, ob die erwähnte Verfestigung am Schluß der Kondensation etwa schon einer beginnenden Polymerisation zuzuschreiben ist, die eintreten kann, bevor sich die reagierenden Stoffe vollständig umgesetzt haben.

Wird nämlich die kondensierte Masse weiterhin mehrere Stunden auf 100° C erwärmt, so findet unter allmählicher Erhärtung eine Addition von Molekülen und Molekülgruppen zu größeren Komplexen statt, die in der chemischen Literatur als Polymerisation, Assoziation oder Aggregation bezeichnet wird. Da diese Begriffe für unsere Arbeit von grundlegender Wichtigkeit sind und in den

Publikationen über ihre Definition (Anwendung) noch keine eindeutige Übereinkunft zu bestehen scheint, seien in dieser Arbeit die im folgenden fixierten Definitionen angewandt.

Unter Polymerisation wollen wir eine Addition von mehreren unter sich gleichen Molekülen zu einem größeren Komplex verstehen, dessen chemische und physikalische Eigenschaften von denen der Bausteine verschieden sind. Dabei ist die Ursache dieses Vorganges wohl in der mangelnden Sättigung der ursprünglichen Moleküle zu suchen.

Unter Assoziation verstehen wir ebenfalls die Komplexbildung aus Molekülen, wobei der Zusammenhalt nicht auf chemische Kräfte, sondern auf die Wirkung der intramolekularen Kräfte zurückzuführen ist. Ohne daß dadurch die chemischen Eigenschaften geändert werden, tritt eine Änderung der physikalischen Eigenschaften ein (assoziierte Gase, Wasser u. a. m.).

Der Begriff der Aggregation umfaßt Komplexe, deren Bausteine nicht einzelne Moleküle, sondern polymerisierte oder assoziierte Molekülgruppen sind. Diese Addition bewirkt ebenfalls nur eine Änderung der physikalischen Eigenschaften analog den Assoziationsvorgängen. Besonders diese Art des Aufbaues der Materie bestimmt wesentlich ihre mechanischen Eigenschaften, wie Elastizität, Biegefestigkeit usw. Auch die Erscheinung der Micellarstruktur wird man so richtigerweise unter dem Gesichtspunkt der Aggregation zu betrachten haben.

Wenden wir diese Definitionen auf den oben beschriebenen Erhärtungsprozeß an, so ist auf Grund der Literaturangaben anzunehmen, daß es sich primär um einen Polymerisations-, sekundär um einen Aggregationsvorgang handelt.

Es ist bekannt, daß es möglich ist, durch geeignete Mittel (Wärme, Licht, Katalysatoren) Polymerisate wieder in die einfachen Grundkomplexe oder niederer polymerisierte Gebilde zurückzuverwandeln, also zu depolymerisieren. Die Ansicht, daß einige Polymerisationen irreversibel seien und durch Einwirkung von verschiedenen Reagentien einfach zersetzt werden, scheint uns nicht richtig zu sein. Wir glauben vielmehr, daß diese Hochpolymeren, um reaktionsfähig zu sein, erst depolymerisiert werden müssen.

Diese Reversibilität des Polymerisationsprozesses bewirkt, daß keine einheitlichen Reaktionsprodukte entstehen, sondern daß man in der Regel Gleichgewichte erhält, d. h. Gemische der Anfangsprodukte mit verschiedenen mehr oder weniger hochpolymerisierten Endprodukten.

Geschwindigkeit und Verlauf von Kondensationen und Polymerisationen können durch geeignete Zusatzmittel stark beeinflußt werden. Dazu dienen Säuren und saure Salze, in welchem Falle man von sauerer Kondensation und sauerer Katalysierung der Polymerisation spricht, oder Basen und basisch hydrolysierende Salze, welche basische Kondensation und basische Katalysierung der Polymerisation bewirken.

Bevor nun die Wirkung dieser Zusatzmittel diskutiert wird, scheint es angebracht, die heute überall anerkannte Nomenklatur der Kondensations- und Polymerisationsprodukte nach H. Lebach[1] wiederzugeben.

1. Die durch Säure und saure Salze erhaltenen schmelzbaren und löslichen Kunstharze sind nach dem Vorschlag von Baekeland[2] Novolacke genannt worden.
2. Die basisch-kondensierten Massen bezeichnet man als Resole, solange sie noch löslich und schmelzbar sind.
3. Durch Erhitzen oder durch Einwirkung von Katalysatoren werden die Resole in Resite, d. h. unlösliche und unschmelzbare Endprodukte übergeführt.
4. Man charakterisiert noch ein Zwischenstadium der Kondensation unter dem Namen Resitole, in welchem die Produkte zwar bereits unschmelzbar und unlöslich sind, aber in verschiedenen organischen Lösungsmitteln noch quellen.

Wir haben demnach die folgenden Körperklassen zu unterscheiden:

Novolacke,
Resole,
Resitole,
Resite.

---

[1] Ztschr. f. angew. Ch. 1909, 1598ff.
[2] Chem. Ztg. 1909, 857; 1912, 1245.

C. Kondensation.

Über die bei der Kondensation stattfindenden Vorgänge sind verschiedene Hypothesen aufgestellt worden. Diese sind zum Teil sehr umstritten, und zahlreiche Fragen bleiben noch unaufgeklärt. Hierzu gehört insbesondere die Deutung der Wirkung der Kondensationsmittel. Es gibt im wesentlichen zwei Erklärungsmöglichkeiten zu dieser Frage, wobei es außerhalb unserer Aufgabe liegt, selbst entscheidend Stellung zu nehmen.

Das Kondensationsmittel kann zunächst ein Katalysator im engeren Sinne sein, welcher vergleichbar der Wirkung der Wasserstoffionen bei der Rohrzuckerinversion ist, die eine rein kinetisch-katalytische Wirkung[1] haben. Demgegenüber wäre auch die Annahme möglich, daß es sich um chemische Katalysen handelt, d. h. um Vorgänge, bei welchen die Wirkung des Katalysators auf intermediären chemischen Reaktionen beruht. Es wäre aber auch möglich, daß die Wirkung des Zusatzmittels aus dem Gebiet der Katalyse ausscheidet und darin besteht, daß das Kondensationsmittel mit einem oder mehreren Reaktionskomponenten primär chemische Verbindungen bildet, die für die einzugehenden Reaktionen geeigneter sind als die reinen Ausgangsprodukte. Schließlich sei noch der Gedanke ausgesprochen, daß diese eben erwähnten Chemismen der Reaktion nicht scharf gegeneinander abgegrenzt zu sein brauchen, sondern eine Überlagerung dieser verschiedenen Wirkungen stattfinden kann.

Im allgemeinen gilt die Regel, daß saure Kondensationsmittel den Umsatz im Verhältnis 2 Mol Phenol und 1 Mol Formaldehyd begünstigen, während basische Kondensationsmittel die Reaktion 1 Mol Phenol und 1 Mol Formaldehyd herbeiführen. Sauer kondensierte Produkte behalten ihre Löslichkeit und Schmelzbarkeit. Sie sind als Gemische von Acetalen, Halbacetalen und Methylendiphenolen anzusehen, denen noch unverändertes Phenol und Spaltprodukte der Kondensate beigemengt sind.

---

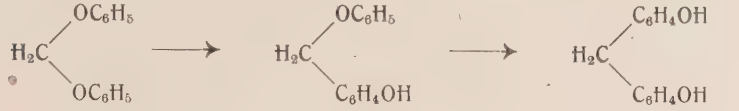
[1] Schmid, Kinetische Katalyse.

Für die saure Kondensation sei folgende Formulierung gegeben:

(I)

Diphenyläther des Dioxymethans.

Unter dem Einfluß von Wärme in Anwesenheit von Säure werden die Acetale in Methylendiphenole überführt:

(II) 

Acetale — Halbacetale — Methylendiphenole p. p.

Letztere sind auch tatsächlich nachgewiesen worden. Außer Methylendiphenolen konnte später Trautenberg[1] aber noch ein Isomeres erhalten, welches für das o-p-Derivat gehalten wird.

Basische Zusatzmittel.

Basisch kondensierte Produkte sind ausnahmslos einer leichten Umwandlung in unlösliche und unschmelzbare Stoffe fähig. Sie müssen im wesentlichen als Gemische verschiedener Phenolalkohole gelten, die natürlich ebenfalls noch gewisse Mengen unverändertes Phenol enthalten.

Wenn auch die Bildung der Methylendiphenole vorzugsweise in saurer Reaktionsmischung erzielbar ist, so kann die Reaktion aber auch in Anwesenheit von Alkali eintreten (A. Michael[2], von Auwers[3]).

An sich freilich ist in alkalischer Lösung eine andere Reaktion bevorzugt, die als typisch für Formaldehyd anzusehen ist.

---

[1] Ztschr. f. angew. Ch. **36**, 515 (1923).
[2] Ber. **17**, R. 21 (1884).
[3] Ber. **40**, 2525 (1907).

Lederer[1] und O. Manasse[2] haben gezeigt, daß sich Phenolalkohole bilden, die der o- und p-Reihe angehören:

$$HOCH_2OH + HC_6H_4OH \longrightarrow HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4OH \text{ (1,2 bzw. 1,4)} + H_2O$$

Oxybenzylalkohol.

$$CH_2O + HC_6H_4OH \longrightarrow (OH)\,CH_2 \cdot C_6H_4OH.$$

Bei Überschuß an Formaldehyd kann man auch mehr als eine primäre Gruppe $-CH_2OH$ einführen; beim Erhitzen spaltet sich wieder Formaldehyd ab.

Formaldehyd reagiert in wässeriger Lösung als Methylenglykol $CH_2(OH)_2$ wie B. Tollens[3] nachgewiesen hat. Neben kondensierten Produkten bilden sich vor allem Kondensate im weiteren Sinne (z. B. Äther usw.). Die letzteren lagern sich häufig um, so daß bei geeigneter Reaktionsführung fast immer mit der Entstehung von Gemischen gerechnet werden darf.

Bei sauer beeinflußter Reaktionsmischung wurde auch Oxybenzoylalkohol nachgewiesen.

A. Wohl und B. Mylo[4] schlagen für die stark alkalische Kondensation folgendes Schema vor:

polymerisierbar.

Die von L. H. Baekeland und L. H. Bender[5] neuerdings entwickelte Vorstellung bleibt die wahrscheinlichste Annahme, wobei (A) die Gleichung der saueren Kondensation und (B) der basischen Kondensation darstellt.

(A) $$CH_2O + 2\,C_6H_5OH \longrightarrow CH_2(C_6H_4OH)(OC_6H_5) + H_2O$$

Novolackprodukt

---

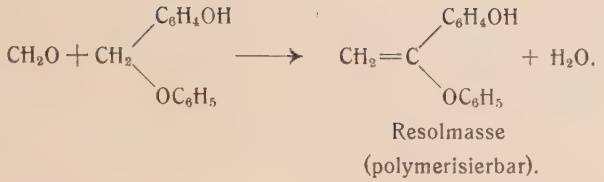
[1] Journ. prakt. Chem. (2) **50**, 223 (1894).

[2] Ber. **27**, 2409 (1894).

[3] Ann. **265**, 316 (1891); **276**, 82 (1893); **289**, 36, 46 (1896); Ber. **36**, 1341 (1903).

[4] Ber. **45**, 2046 (1912), Anm. 1.

[5] Kunstst. 1925, 216; Ind. and Engin Chemistry **17**, 225 (1925).

(B) 

Resolmasse
(polymerisierbar).

Aus obigen Ausführungen geht hervor, daß die Zusatzmittel nicht nur, wie schon eingangs erwähnt, die Kondensation beschleunigen, sondern daß auch, je nach ihrer Wahl, verschiedene Kondensationsprodukte erhalten werden.

D. Polymerisation.

Wie bereits bemerkt wurde, wird der Polymerisationsprozeß von folgenden Faktoren beeinflußt: Temperatur, Druck, Härtemittel oder Katalysatoren und Zeit. Dabei soll ausgesprochen werden, daß die Vorgänge bei der Härtung sehr verwickelt sind und daß sich allem Anschein nach verschiedene Prozesse überlagern. Brechungsindex, Dispersionsänderung und Viskositätszunahme sprechen deutlich dafür, daß die Umwandlung eine Polymerisation mit teilweiser Aggregation ist. Insbesondere wird das Resitol als feste Lösung von Resit in Resol betrachtet.

Bei all diesen Vorgängen ist die Wirkung der Härtemittel, die im weitesten Sinne als Katalysatoren angesprochen werden, noch völlig ungeklärt. Durch basische Härtungsmittel entstehen meist durchsichtige Endprodukte, während saure Härtungsmittel im allgemeinen getrübte und undurchsichtige Körper entstehen lassen. Es können aber auch bei Anwendung sehr geringer Säurekonzentrationen und besonderer Behandlungsmethoden durchsichtige Produkte erhalten werden.

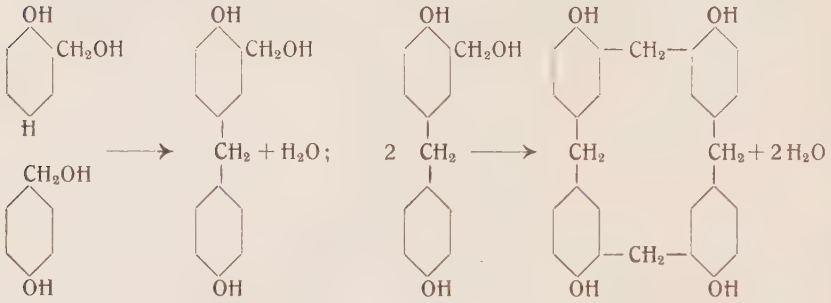
Entsprechend dem im vorigen Abschnitt gegebenen Versuch der chemisch-strukturellen Darstellung der Vorgänge sei abschließend über die Polymerisationsprodukte folgende konstitutionschemische Hypothese zitiert:

H. Barthelemy[1] sieht zwei sich prinzipiell unterscheidende Klassen von Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukten, die er folgendermaßen formuliert:

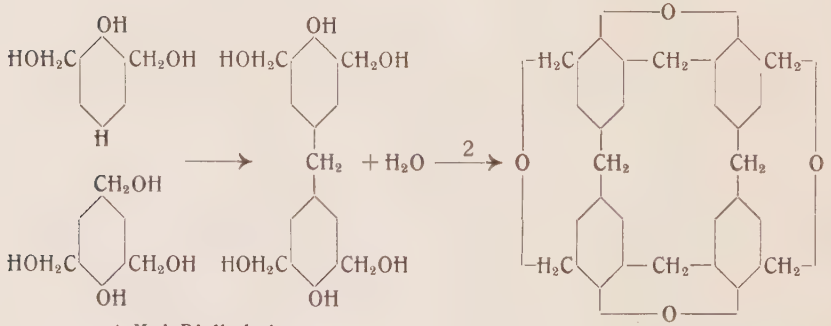
I. $\left[\left(\sum_1^n C_6H_4OCH_2\right)H\right]OK$ alkalisches Produkt

II. $\left[\left(\sum_1^n C_6H_4OCH_2\right)H\right]Cl$ saueres Produkt.

Das folgende Schema gibt die vollständige Darstellung der Kondensations- und Polymerisationsvorgänge nach Raschig[2]:



2 Mol. Monoalkohol
(o- und p-Derivate).

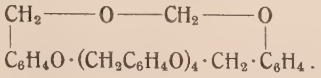


1 Mol Dialkohol
+ 1 Mol Trialkohol

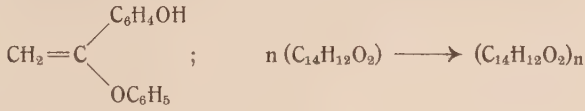
In früheren Arbeiten beurteilte Baekeland[3] das unlösliche und unschmelzbare Endprodukt der Reaktion (Bakelit C) als ein

[1] Revue des prod. Chim. **28**, 361 (1925); Kunstst. 1925, 150.
[2] Ztschr. f. angew. Chem. **25**, 1946 (1912).
[3] Chem. Ztg. 1903, 358.

polymerisiertes Oxybenzylmethylenglykolanhydrid von der Zusammensetzung:



Die neueren Arbeiten von Baekeland und L. H. Bender[1] gehen von seiner bereits behandelten Darstellung der Kondensation aus und stellen somit wieder eine neue Auffassung der Polymerisation dar, die uns die wahrscheinlichste zu sein scheint. Danach führt die Polymerisation des basischen Kondensationsproduktes der Resolmasse zum Resit, was in folgender Formulierung wiedergegeben wird:



Resol $(C_{14}H_{12}O_2)$

Durch Erhitzen der sauer kondensierten Masse erhält Baekeland die Novolacke, die, obwohl sie als hochpolymerisierte Produkte betrachtet werden können, ihre Löslichkeit und Schmelzbarkeit beibehalten.

E. Eigenschaften des Resits.

Die Resite sind praktisch in sämtlichen bekannten Lösungsmitteln unlöslich; es gibt nur einige wenige Agentien, unter denen die Phenole, Aceton, Pyridin an erster Stelle stehen, welche überhaupt in geringem Maße einzuwirken imstande sind. Wenn man von oxydierenden Säuren absieht, in erster Linie von Salpetersäure, Chromsäure und heißer konzentrierter Schwefelsäure, so greift kaum eine anorganische oder organische Säure die Resite an. Vor allem sind sie widerstandsfähig gegen salzsaure Lösungen und gegen Flußsäure. Auch Chlor und Fluor wirken nicht ein,

[1] Kunstst. 1925, 216; Ind. and Engin Chemistry **17**, 225 (1925).

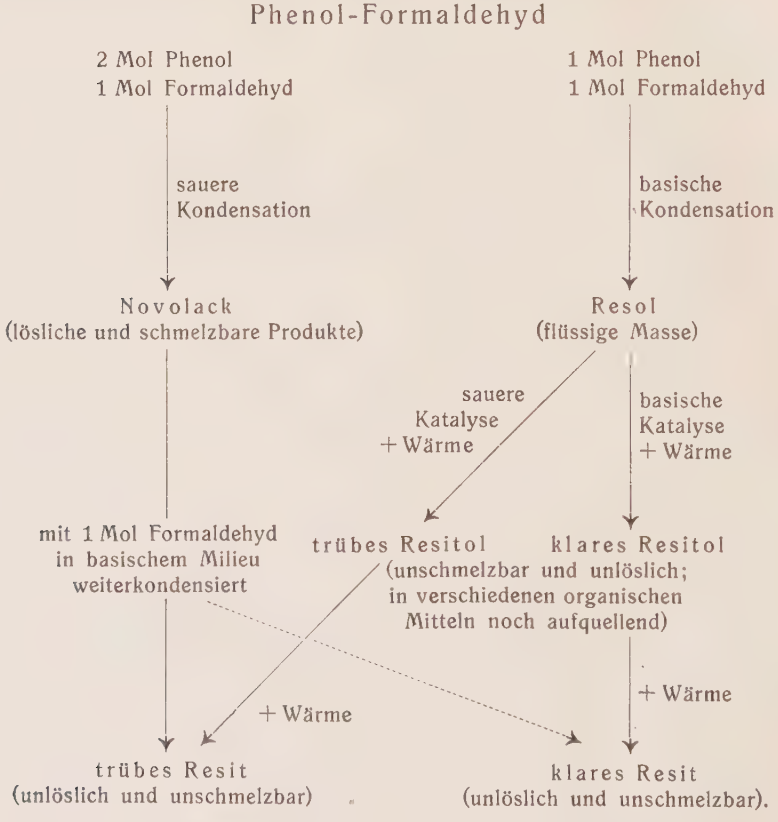
wogegen sie von Brom und Jod und außerdem von allen alkalisch reagierenden Substanzen angegriffen werden.

Die Resite sind unschmelzbar. Je nach der Art ihrer Herstellung erweichen manche bei höheren Temperaturen in geringem Maße, sie werden aber alle oberhalb 300° allmählich unter Verkohlung zerstört.

Außerdem leitet die Resitmasse weder Wärme noch Elektrizität und stellt daher einen hervorragenden Isolator dar. Nicht katalysierte Produkte isolieren besser als katalysierte, was auf den Ionengehalt der letzteren zurückzuführen ist.

* * *

Im Anschluß an die anfänglich gegebene Nomenklatur von H. Lebach läßt sich nun folgendes Schema aufstellen:



F. Problemstellung.

Aus der bis dahin gegebenen Darstellung geht hervor, daß die Polymerisationsvorgänge noch in vielem ungeklärt sind. Die folgende Arbeit soll hierzu einen Beitrag liefern, wobei wir uns bewußt sind, daß eine vollständige Aufklärung des Problems durch eine einzelne Arbeit angesichts der Kompliziertheit der Reaktion bei weitem nicht möglich ist. Wir beschränken uns deshalb auf das Gebiet der Polymerisation eines Resols durch Wärme. Wir stellten uns die Aufgabe, ganz besonders den Ablauf der Reaktion zu untersuchen anhand von physikalisch-chemischen Faktoren, welche quantitativ verfolgt werden können. Hierzu kommen hauptsächlich die Viskosität, die Dielektrizitätskonstante, die Leitfähigkeit und die Lichtbrechung in Betracht.

Da die Beobachtung der ersten drei Faktoren, besonders während der fortschreitenden Polymerisationsreaktion, mit großen Schwierigkeiten verbunden ist, hat sich die vorliegende Arbeit auf die Messung der Lichtbrechung beschränkt, die sich mit großer Genauigkeit kontinuierlich durchführen läßt. Die Messungen wurden an gut polymerisierenden Produkten vorgenommen unter Variation der Polymerisationstemperatur mit oder ohne Zusatz eines Härtemittels.

Die Lösung dieser Aufgabe erforderte zunächst die Herstellung eines homogenen, reproduzierbaren, wasserfreien, völlig kondensierten Resols, welches dann refraktometrisch während seines Überganges in Resit beobachtet wurde.

Der kurvenmäßig aufgenommene Verlauf dieser Veränderung, speziell die Frage, ob derselbe irgendwelche Knickpunkte aufweist, läßt gewisse Rückschlüsse auf den Vorgang der Polymerisation als möglich erwarten, worauf am Schluß der Arbeit eingegangen werden soll.

II. Herstellung des Kunstharzes.

A. Vorbemerkung.

Heute ist eine große Anzahl durchsichtiger Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukte im Handel, und in der Literatur finden sich viele Rezepte angegeben, nach welchen solche Produkte hergestellt werden können. Diese Methoden haben meist technische Ziele, zu deren Erreichung Methoden eingeschlagen und Zusatzstoffe beigegeben werden, die sie zum großen Teil als Ausgangsprodukte für die hier gestellte Aufgabe der Durchführung refraktometrischer Untersuchungen ungeeignet machen.

Die Hauptbedingung, die zur Durchführung der vorliegenden Messung notwendig erfüllt sein muß, ist die Durchsichtigkeit. Diese kann dadurch erreicht werden, daß das Kondensat Phenol im Überschuß enthält. Solche Kondensate zeigen nämlich die Eigenschaft, daß sich das in ihnen enthaltene überschüssige Reaktionswasser leichter aus dem System entfernen läßt, während Reste, die trotz dieser Abtrennung im Kondensat verbleiben, vom überschüssigen Phenol gelöst werden und damit als Trübungselement ausscheiden.

Eine andere Methode, durchsichtige Produkte zu erhalten, besteht im Zusetzen von Glyzerin (10—15 %), wodurch auch schon getrübte Produkte wieder geklärt werden können. Glyzerin wird besonders auch bei der Anwendung von Katalysatoren als Bremse verwendet und hat gleichzeitig die Aufgabe, als gemeinsames Solvens den Katalysator in das Reaktionsgemisch einzuführen. Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, daß geringe Mengen Glyzerin (5—6 %) in der Technik auch zur Erzielung des gegenteiligen Effektes — nämlich von Trübungen — verwendet werden.

Diese zur Erzielung der Transparenz eingefügten Beimengungen haben jedoch noch andere, oft unerwünschte Einflüsse; unreine Produkte sind z. B. spröde und in Alkohol nicht ganz unlöslich.

Um die hier gestellte Aufgabe einwandfrei zu lösen, ist es deshalb notwendig, daß wir mit möglichst chemisch reinen und chemisch definierten Ausgangsprodukten arbeiten und die zur Anwendung gelangenden Resite deshalb von Phenol, Formaldehyd, Wasser und irgendwelchen anderen Substanzen frei halten, die man zur Klärung in das Produkt einführen könnte.

Nachdem durch Versuche zunächst das günstigste Verhältnis von Phenol und Formaldehyd ermittelt worden war, war es darüber hinaus noch notwendig, eine Reihe von anderen Versuchsbedingungen genau einzuhalten, von denen die Beschaffenheit des Endproduktes wesentlich abhängt. Dabei ist der Bereich der Variationsmöglichkeiten oder Versuchsbedingungen viel kleiner, als zu erwarten ist. Dadurch erscheint es gerechtfertigt, daß, obwohl die wesentlichen Methoden, welche die Grundlagen zur Herstellung eines Resols bilden, schon in der Literatur enthalten sind, zur Entwicklung der Laboratoriumstechnik eine große Anzahl von Kondensationsversuchen ausgeführt werden mußten, um in der Herstellung des endgültigen Resols die genügende Sicherheit zur einwandfreien Reproduktion zu erwerben. Es wurden in Verfolgung dieser Aufgabe ca. 80 Kondensationsversuche ausgeführt, welche Gelegenheit boten, die Wirkung von kleinen Änderungen der Versuchsbedingungen zu studieren.

Der Grund, weshalb wir alkalisch kondensierte Massen als Ausgangsprodukte verwendeten, obwohl diese wasserhaltiger als sauer kondensierte sind und damit die Gefahr der Trübung auftritt, ist folgender: Die alkalisch kondensierte Masse als Anfangskondensationsprodukt hat den Vorteil, daß sie erstens erlaubt, das Phenol leichter von dem Reaktionsprodukt zu trennen, als bei sauer kondensierten, und daß zweitens die auf alkalischem Wege kondensierten Produkte noch flüssig sind, im Gegensatz zu den sauer kondensierten, welche bei demselben Reaktionspunkt schon fest sind.

Dieser letzte Grund ist deshalb entscheidend, weil die Polymerisation, während welcher die optische Beobachtung ausgeführt

werden soll, zunächst mit einer flüssigen Phase beginnen muß und erst während des Versuches bis zum völlig irreversiblen unlöslichen Produkt fortschreiten darf.

Wie in der Einleitung erwähnt, erreicht man durch bloße Erwärmung der sauren Kondensationsprodukte Novolacke, die diesen Endwert nicht haben, was ebenfalls bei der Wahl des Kondensates mitbestimmend war.

Die Erfahrungen, die experimentell die Möglichkeit zur Reproduktion vorliegender Versuche geben und deshalb ein integrierender Bestandteil vorliegender Ausführungen sind, seien nun im folgenden zusammengestellt.

B. Herstellung des Resols.

Die vorgenommenen Kondensationsversuche lassen sich nach folgenden Gesichtspunkten gruppieren:

1. Bestimmung des günstigsten Mengenverhältnisses von Phenol zu Formaldehyd.
2. Ermittlung der Ursachen der Trübung.
3. Rolle der Azidität der Lösung, der Temperatur und der Dauer der Kondensation.
4. Methoden zur Reinigung der kondensierten Massen.
5. Vorkehrungen zur Erreichung möglichst farbloser Resite und Verfahren zur Entfärbung derselben.
6. Endgültige Herstellung des für die refraktometrischen Messungen verwendeten Kunstharzes.

1. Bestimmung des günstigsten Mengenverhältnisses von Phenol zu Formaldehyd.

Die eben erwähnte Notwendigkeit der Innehaltung der feinsten Versuchsbedingungen zur Gewährleistung reproduzierbarer Endwerte haben zunächst dazu geführt, den verwendeten Ausgangsstoffen vermehrte Aufmerksamkeit zuzuwenden. Ihre Reinheit wurde für jeden Versuch analytisch nachgeprüft. Ferner wurde für jeden Versuch eine Temperaturkurve aufgenommen; wenn

auch der Verlauf der Reaktion als Funktion von Reaktionsgrad und Zeit für die Erreichung technischer Produkte bedeutungslos ist, so ist es zur Erzielung von Kondensaten, die Ausgangsprodukte für optische Messungen darstellen sollen, doch notwendig, die Temperaturkurve möglichst genau einzuhalten.

Die Kondensation wurde durchgeführt mit reinem, kristallisiertem Phenol vom Schmelzpunkt 41° C und 40 %iger Formaldehydlösung. Was die Konzentration der zur Verwendung kommenden Formaldehydlösung anlangt, so decken sich die Versuchserfahrungen weitgehend mit den Angaben von Scheiber und Sändig[1]. Konzentrierte Formaldehydlösungen geben eine intensivere Reaktion und üben gleichzeitig eine homogenisierende Wirkung aus, deren Grund in der Anwesenheit von nicht unwesentlichen Mengen von Methylalkohol und Ameisensäure in der 40 % Formaldehydlösung zu suchen ist.

a) Erste Versuchsreihe.

Bei den ersten Kondensationen haben wir 2 Mol Phenol auf 1 Mol Formaldehyd in alkalischer Lösung (1 % und 0,5 % NaOH auf Phenol berechnet) bei 103° C miteinander reagieren lassen. Dann wurden die Lösungen neutralisiert und zur Entfernung des Wassers in einer Saugflasche bei 70° C evakuiert.

Es hat sich gezeigt, daß so erhaltene Produkte sich nicht polymerisieren lassen, was darauf hinweist, daß die Kondensation nur teilweise stattgefunden hat und die größte Menge des Phenols ungebunden in der Lösung verbleibt.

Der Vergleich der mit 1 % resp. 0,5 % Natronlauge behandelten Produkte durch Viskositätsmessungen nach Ostwald hat ergeben, daß die mit 1 % NaOH hergestellten Kondensate etwa doppelt so viskös sind wie die mit 0,5 % NaOH ausgeführten.

Die Polymerisierbarkeit der Reaktionsprodukte wurde in Form einer Säurehärtung durch in Glyzerin gelöste Salzsäure nachgeprüft. Dieser Katalysator wurde durch Einleiten von gasförmigem Chlorwasserstoff in Glyzerin erhalten, wobei das ver-

[1] Die künstlichen Harze, S. 228.

wendete Gemisch zehn Gewichtsprozent Salzsäure enthielt. Von dieser Lösung wurden 0,8 % zugefügt, wobei es sich selbstverständlich, wie oben erwähnt, um vorher neutralisierte Ausgangsprodukte handelt. Diese Azidität würde genügen, um, auf 90° erwärmt, eine prompte und rasche Erstarrung zu erzielen. Aber die nach dieser Versuchsreihe vorgenommenen Kondensationen zeigten keine einwandfreie Polymerisation.

Die Resultate obiger Versuche, welche die Unpolymerisierbarkeit von basischen Produkten ergaben, die aus 2 Mol Phenol und 1 Mol Formaldehyd hergestellt wurden, stimmen mit den verschiedenen Angaben der Literatur überein, wie sie in der Einleitung der Arbeit zitiert sind.

b) Zweite Versuchsreihe.

Es wurden in einer zweiten Versuchsreihe wieder bei gleichbleibender Phenolmenge Versuche mit wachsender Menge von Formaldehyd durchgeführt. Jeder Versuch wurde bei gleichbleibender Temperatur von 103° bzw. bei 108° C durchgeführt. Die Kondensationsdauer betrug in allen Fällen 3 Stunden.

1.	10 % Überschuß an HCHO (Grundverhältnis: 2 Mol C_6H_5OH und 1 Mol HCHO)	0,8 %	NaOH
2.	20 %	0,8 %	„
3.	40 %	0,8 %	„
4.	49 %	0,8 %	„
5.	66 %	0,8 %	„
6.	80 %	0,8 %	„
7.	100 %	0,8 %	„
8.	110 %	0,8 %	„
9.	120 %	0,8 %	„

Diese Versuche zeigten, daß Überschuß an Formaldehyd die Reaktion begünstigt. Mit zunehmender Formaldehydmenge entstanden bald Produkte, die ohne längere Evakuierung und durch Zusatz von Salzsäure in oben gegebener Proportion einwandfrei polymerisierten. Während ein Überschuß von 66 % Formaldehyd

schon nach der normalen Kondensationsdauer von 3 Stunden feste Endprodukte ergibt, muß bei nur etwas geringerem Formaldehydüberschuß von beispielsweise 50 % zur Erzielung desselben Endproduktes die Reaktionsdauer von 3 auf 8 Stunden verlängert werden. Dabei ist folgende interessante Beobachtung bemerkenswert. Es ist selbstverständlich, daß mit abnehmender Formaldehydmenge entsprechend weniger Kondensationsprodukte gebildet werden können. Versuche haben aber gezeigt, daß darüber hinaus mit abnehmender Konzentration des Formaldehyds auch die wirklich entstehende Menge unter der theoretisch möglichen liegt, mit anderen Worten, daß mit abnehmender Formaldehydmenge die Reaktionsausbeute zurückgeht. Gehen wir mit der Formaldehydmenge unter 50 % Überschuß herunter, so ist eine weitere wichtige Beobachtung zu verzeichnen: Die zur Kondensation nicht benötigte Phenolmenge läßt sich mit den üblichen Methoden nicht vollständig von dem Phenolalkohol trennen, so daß wir ein Gemisch erhalten, welches seines Phenolgehaltes wegen unpolymerisierbar ist und aus dem dieser Phenolüberschuß nicht mehr entfernt werden kann. Bei dieser Gelegenheit sei eine Bemerkung von H. Lebach zitiert[1], daß Phenol in alkalischer Lösung eine große Neigung zur Bildung von Phenolalkoholen habe. Allerdings ist Lebach in dem angeführten Zitat der Meinung, daß das überschüssige Phenol abdestillierbar sei, was bei unseren Versuchen nicht bestätigt werden konnte.

In den meisten Fällen war das überschüssige Phenol nicht vollständig von dem Kondensat zu trennen und bildete mit demselben dünnflüssige Lösungen, die geringe Neigung zur Polymerisation zeigten. In der Versuchsreihe gilt dies für die Versuche 1, 2 und 3; erst von 4 an abwärts entstanden polymerisierbare Produkte, die jedoch alle, da sie phenolhaltig waren, eine dunkle Farbe aufweisen und sich nach der Polymerisation trübten.

Des ferneren zeigte es sich, daß ein Überschuß an Formaldehyd zu härteren Resiten führte, was anhand von kleinen, in 5 mm weiten Glasröhren hergestellten Gußstücken durch einfache Bruch-

[1] Chem. Ztg. **73**, 734 (1913).

versuche festgestellt wurde. Diese Untersuchung wurde jedoch als außerhalb des Themas liegend nicht weiter verfolgt.

Aus den Arbeiten von K. Albert[1] geht aber hervor, daß bei Anwendung von größeren Formaldehydüberschüssen beim Härtungsprozeß nachträglich Formaldehyd abgespalten wird, was in bezug auf das Endprodukt nachteilige Wirkung hat. Diese Abspaltung hat nach Albert ihren Grund in einer möglichen zweiten Reaktion, indem bei Anwendung von mehr Formaldehyd, als den molekularen Verhältnissen entspricht, mehr als eine primäre Gruppe CH_2OH eingeführt werden kann. Wir sind deshalb bei unserer Versuchsreihe nicht über 120 % Formaldehyd gegangen.

2. Ermittlung der Ursachen der Trübung.

Es ist eine bekannte Beobachtung, daß manche klare Resole bei der Polymerisation in bezug auf ihre Durchsichtigkeit Veränderungen unterworfen sind. Das dabei auftretende experimentelle Bild ist sehr variant. Es kann eine die ganze Masse durchsetzende homogene Trübung auftreten, oder dieselbe kann eine mehr oder weniger starke Opaleszenz aufweisen. Ferner ist häufig beobachtet worden, daß die Trübung sich auf gewisse Zentralzonen beschränkt, während die am Rande und außen liegenden Partien klar bleiben. Wieder andere Produkte zeigen erst in der Kälte das Auftreten der Trübung. Dann gibt es solche Produkte, die eine Trübung aufweisen, die den Eindruck von vielen okkludierten Luftbläschen in fast kolloider Feinheit erwecken, oder es zeigen sich unzählige kleine Sprünge, welche wie Kristalleinsprengungen aussehen. Alle diese Erscheinungen, welche in der Verfolgung des experimentellen Zieles störend wirken, sind einer Untersuchung unterworfen worden, durch welche die Ursachen dieser Trübung ermittelt werden sollte. Dabei konnten folgende Faktoren festgestellt werden:

a) Eine sichere Ursache, durch welche polymerisierende Produkte getrübt werden, ist das Vorhandensein von Wasser, insbesondere, wenn das Kondensat nur geringe Mengen freies Phenol aufweist.

[1] C. 1927, I, 1890.

b) Es hat sich gezeigt, daß ein Überschuß an Formaldehyd immer zu undurchsichtigen Produkten führt. Dabei ist es möglich, daß die Trübung nicht auf freien Formaldehyd zurückzuführen ist, sondern auf die Wassermengen, die durch denselben gebunden bleiben.

c) Obwohl festgestellt ist, daß Wasser eine trübende Wirkung hat, ist dadurch nicht bewiesen, daß die Abwesenheit von Wasser allein ein klares Produkt verbürgt. So genügt z. B. eine Entwässerung auf chemischem Wege mit Phosphorpentoxyd nicht, um klare Produkte zu garantieren, wobei die Frage offen gelassen sei, ob eine solche Entwässerung ungenügend ist oder ob andere Faktoren für die Trübung verantwortlich gemacht werden müssen.

d) Ein reichlicher Zusatz von Weichmachungsmitteln, wie z. B. Glyzerin, in Mengenverhältnissen von 10—15 % ergibt durchsichtige Produkte, während geringere Konzentrationen Trübungen hervorrufen. Diese Methode scheidet jedoch aus den Anwendungsmöglichkeiten aus, da sie zunächst den Polymerisationsvorgang bremst und außerdem eine zur Verfolgung der physikalischen Konstanten störende Heterogeneität einführt.

Folgende Punkte sind also bei der Herstellung des Ausgangsproduktes zu beachten: Das zur Untersuchung heranzuziehende Kondensat muß zunächst vom Wasser befreit werden. Des ferneren ist dafür zu sorgen, daß kein überschüssiges Formaldehyd vorhanden ist. Klärungswirkungen auf Kosten von Phenolüberschuß oder gar durch Glyzerin zu erzielen, ist aus physikalischen Gründen nicht zulässig, da ein helles und reines Ausgangsprodukt erwünscht ist.

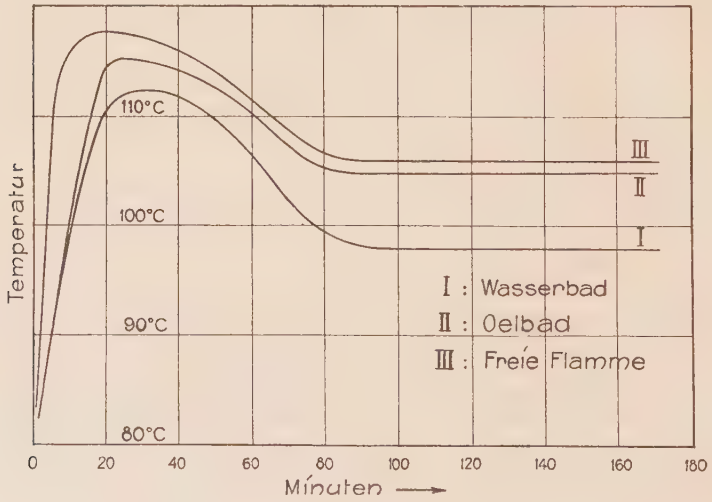
Die aus diesen Möglichkeiten resultierende quantitative Zusammensetzung wird weiter unten gegeben.

3. Rolle der Azidität der Lösung, der Temperatur und der Dauer der Kondensation.

Die im folgenden zu beschreibende Versuchsserie hatte zum Ziel, bei gleichbleibender Phenol- und Formaldehydmenge, und zwar je 1 Mol Phenol auf 1 Mol Formaldehyd, die Konzentration

des Kondensationsmittels zu variieren. Dabei wurde die Menge Natronlauge, die zur Anwendung kam, wie folgt vermindert: 1%, 0,9%, 0,8% ... 0,3%, 0,2%, 0,1%, die Mengenverhältnisse auf Phenol berechnet. Die Alkalisteigerung bewirkt, daß die entstehenden Produkte dickflüssiger werden und dunklere Färbung zeigen. Zudem sind die dabei entstehenden Endprodukte schwer zu entwässern, ohne daß die Reaktionsgeschwindigkeit bedeutend erhöht wird. Nach unten ist dagegen die Verminderung der Alkalikonzentration durch das Ansteigen der Reaktionsdauer begrenzt. Wir erblickten daher die geeigneste Alkalikonzentration in den Endwerten der besagten Reihe und stellten zwischen 0,2% und 0,05% nochmals Zwischenversuche an, die als Optimum der Möglichkeit eine Alkalikonzentration zwischen 0,1% und 0,15% ergaben. Die späteren Versuche wurden mit einer Konzentration von 0,12% ausgeführt, wobei die Reaktionsdauer ca. $3^1/_2$ Stunden in Anspruch nahm.

Zur Feststellung der Abhängigkeit der Reaktionskurve von der Temperatur dienten drei Versuchsserien, von denen die erste auf dem Wasserbad, die zweite auf freier Flamme und die dritte im Ölbad vorgenommen wurde. Folgende graphische Darstellung gibt uns die Kurvenbilder und die sich bei diesen Heizmethoden eingestellten Reaktionstemperaturen.



Da die Vorgänge in ihrem Kurvenbild in bezug auf die Reaktionsdauer und in bezug auf die Endprodukte wenig variieren, wurde die Kondensation im Wasserbad zur Herstellung des definitiven Produktes gewählt, da dieses Verfahren die beste Reproduktion der Temperaturen gestattet.

Was nun die Dauer der Kondensation betrifft, so läßt sich der Kondensationspunkt nicht genau fixieren. Der günstigste Punkt ist natürlich der, bei welchem die Kondensationsreaktion möglichst weitgehend fortgeschritten ist, ohne daß durch die infolge Polymerisation einsetzende Verdickung die spätere Reinigungsmöglichkeit zu sehr erschwert wird.

Die Feststellung der Reaktionsdauer war deshalb Gegenstand einer besonderen Untersuchung, in welcher nach diesen Argumenten die Reaktionsdauer von $3^1/_2$ Stunden als die günstigste bei den übrigen gegebenen Bedingungen ermittelt wurde.

4. Methoden zur Reinigung der kondensierten Massen.

Die richtige Nachbehandlung der kondensierten Masse gehört zu den allerwichstigsten Prozessen bei der Herstellung chemisch reiner, homogener Kondensationsprodukte. Es scheint unmöglich, das Verhältnis von Phenol zu Formaldehyd so genau festzustellen, daß nach einer vorher bestimmten Zeit keiner der beiden Ausgangsstoffe in dem kondensierten Harz im Überschuß zurückbleibt. Auch unter Innehaltung der günstigsten Verhältnisse ist es infolge der schon erwähnten Gleichgewichts-Vorgänge nicht zu vermeiden, daß etwa 10 % nicht an der Reaktion teilnehmen, die durch richtige Nachbehandlung entfernt werden müssen.

Zur Entfernung der ungebundenen Ausgangsmaterialien, ebenso des Wassers und der nebenher gebildeten Farbstoffe, wurden von verschiedenen Autoren Reinigungsverfahren ausgearbeitet. Einige dieser Verfahren sind für die Technik besonders geeignet, haben aber für uns den großen Nachteil, das Anfangskondensationsprodukt (Resol) zu dickflüssig zu machen, selbst wenn die Kondensation nicht zu weit geführt worden ist.

Diese Methoden scheiden für uns aus, da wir im Gegensatz zur Technik zur Formgebung des zu untersuchenden Produktes keine Drucke anwenden können und dasselbe deshalb bei 70° C noch so dünnflüssig sein muß, das es sich selbständig den Meßflächen des Refraktometers anschließt.

Im allgemeinen wäscht man die kondensierte Masse mit Wasser, Säuren, Salzlösungen usw. aus oder stellt ein Harzderivat, siehe unten, her und fällt das Harz z. B. mittels einer Säure wieder aus. Meistens werden die besten Resultate durch eine sukzessive Anwendung beider Methoden erzielt.

Die erste Reinigungsmethode verfährt nach folgenden genaueren Vorschriften:

a) Allgemeine Methode.

Wenn die Kondensation beendet ist, läßt man das entstandene Reaktionsprodukt abkühlen und trennt dann die wässerige Lösung ab, die das Resol überschichtet. Diese Lösung enthält schon eine beträchtliche Menge unkondensierter Ausgangsstoffe; der Hauptteil bleibt aber im Resol gelöst.

Die Masse wird dann neutralisiert und durch wiederholtes Auswaschen mit kaltem und warmem Wasser das freie Phenol fast vollkommen entfernt. Vielfach wird Neutralisation durch organische Säuren vorgeschlagen. Diese haben jedenfalls den Vorteil, daß später die Resite weniger starke Elektrolyte enthalten und deshalb für Isolationszwecke geeigneter sind.

Bleibt nach Ausschütteln des Harzes in Wasser das Reinigungswasser vollkommen klar, so wird das weiße Resol in der Saugflasche bei etwa 80° C so lange evakuiert, bis die Masse klar wird und die richtige Viskosität zeigt. Das Gelingen der Kondensation und der Reinigung wurde mit dem Viskosimeter nachgeprüft. Das Resol erweicht bei ca. 60° C und ist bei 80° dünnflüssig.

Das so hergestellte Anfangskondensationsprodukt enthält noch eine bestimmte Menge „gebundenes Phenol", worunter wir die Phenolmenge verstehen, die durch trockene Destillation abgespalten werden kann. Wir fanden ca. 10—15 %. Wir werden

später auf diese Analysen nochmals zurückkommen, möchten aber gleich erwähnen, daß diese Beobachtungen in Einklang mit einer Literaturangabe von O. Ehrlich[1] stehen.

b) Spezielle Methoden:

Pollack[2] gewinnt helle, licht- und luftbeständige Endprodukte, wenn er das erhaltene Anfangskondensationsprodukt systematisch erst mit Wasser (weniger als 40 %) und dann mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln (Alkoholen, Ketonen, Aldehyden) auswäscht. Er empfiehlt den Zusatz eines Stoffes, der freie Phenole oxydiert (3 %ige H_2O_2-Lösung); dies hat aber den Nachteil, etwas dunklere Endprodukte zu liefern.

Bakelit G. m. b. H.[3] schlägt vor, die erhaltenen farbstoffbildenden Körper (Aurin[4]) vor der Erhärtung durch Extraktionsmittel zu entfernen. Äther eignet sich besonders gut dazu.

Société Coralex Paris[5] wäscht rohe Anfangskondensationsprodukte mit heißem Wasser, verdünnten Mineralsäuren und kaltem Wasser aus.

O. Ehrlich[6] schlägt vor, die Resole mit entquellend wirkenden Mitteln oder Lösungen zu behandeln und dann das überschüssige Phenol mit Wasser auszuschütteln. Als entquellend wirkende Mittel eignen sich Säuren mit niedriger Dissoziationskonstante, wie Milchsäure, Essigsäure, Weinsäure, Borsäure, sowie deren lösliche Salze. Nach den Vorschriften soll das zu reinigende Produkt 3—4 mal mit einer ca. 3—5 %igen Lösung dieser Stoffe bei 25—30° während je 5 Minuten ausgeschüttelt werden.

c) Modifikationen der Reinigungsverfahren.

Über die anderen meist komplizierteren Verfahren zur Reinigung der Kondensationsprodukte, wie beispielsweise durch Ausfällen des

---

[1] C. 1926, I, 3432.
[2] C. 1921, IV, 809.
[3] C. 1911, I, 1267.
[4] Trautenberg, Ztschr. f. angew. Ch. **36**, 515 (1923).
[5] E. P. 148264 (1919).
[6] C. 1926, I, 3432.

Harzes, durch Veresterung oder Isolierung mittels Destillation usw. findet man folgende Angaben:

Société Coralex Paris[1] stellt durchsichtige, helle Kondensationsprodukte her durch Lösen der kondensierten Masse in konzentrierter NaOH, durch Verdünnung mit Wasser und durch allmähliches Eingießen der Lösung in mäßig verdünnte Säure (ca. 5—9 %ig). Das gefällte Harz wird mit kaltem und warmem Wasser ausgeschüttelt und unter Druck gehärtet. Es ist auch möglich, die Kondensation nicht so weit zu führen, um ein weniger dickflüssiges Resol nach dem Eingießen in Säure zu bekommen und dann ohne Druck zu arbeiten.

Camus, Duchemin & Cie. und Rodolphe Berthon[2] schlagen das folgende Verfahren vor: Man gibt zu dem erkalteten Reaktionsprodukt überschüssigen Schwefelkohlenstoff. Die Lösung färbt sich allmählich lebhaft gelb und die Verunreinigungen fallen aus. Beim Verdampfen der Flüssigkeit erhält man ein stark gefärbtes Harz (Xanthogenat). Gibt man unter Erwärmen eine Säure zu der Lösung, am besten Essigsäure, so wird die Lösung allmählich unter Abscheidung von Schwefelkohlenstoff und Entwicklung von H_2S entfärbt und das Harz fällt farblos aus. Dieses wird gewaschen und verdickt.

E. F. Simeon[3] gibt Glyzerinmonoessigsäureester (Monoacetin), der noch freie Säure enthält, in die Reaktionsmasse und destilliert fraktioniert. Formaldehyd, Wasser und Essigsäure gehen zuerst über, dann das freie Phenol. Das Harz bleibt in Monoacetin gelöst.

Wir haben schon in diesem Kapitel bereits darauf aufmerksam gemacht, daß basisch kondensierte Produkte immer wasserhaltig sind und daß dies eine Ursache zur Trübung sein kann. Eine vollkommene Entfernung des Wassers ist uns nicht gelungen. Der Gehalt an Wasser in einem Resit scheint auch mit der Zeit immer größer zu werden, da sich noch während des Härtungsprozesses Wasser bildet.

---

[1] C. 1922, IV, 955.
[2] C. 1921, IV, 872.
[3] C. 1923, IV, 670.

Eine vortreffliche Methode zur Entwässerung eines Resols wurde von der Wenjacit-Gesellschaft empfohlen[1]. Man behandelt die Phenol-Formaldehyd-Harzmasse mit Propylalkohol, der wasserentziehend wirkt, indem man dem Resol ungefähr dieselbe Gewichtsmenge an Propylalkohol zugibt, die dem in dem Resol enthaltenen Wasser entspricht, und gießt dann den Alkohol ab.

Durch diese Methode oder durch das Verfahren von A. W. C. van Voorghoot[2] (Zusatz von 20 % Äthyl- oder Methylalkohol in die fast evakuierte Masse und Überdestillation des Alkohols, der das vorhandene Wasser mitführt) wird das Resol fast vollkommen getrocknet.

Sämtliche Reinigungsmethoden wurden im Laboratorium ausprobiert, wobei den unter „C" gegebenen Vorschlägen der Vorzug gegeben wurde. Nur die von E. T. Simeon vorgeschlagene Methode mußte wegen der Anwesenheit von Monoacetin im Endprodukt aus der engeren Wahl ausgeschieden werden.

5. Vorkehrungen zur Erreichung möglichst farbloser Resite und Verfahren zur Entfärbung derselben.

Die zur Durchführung unserer Versuche notwendigen Ausgangsprodukte sollten möglichst farblos sein. In Verfolgung dieses Zieles kommt es zunächst darauf an, daß sehr reine Ausgangsprodukte gewählt werden und besonders das zur Verwendung kommende Phenol einen großen Reinheitsgrad und weiße Farbe besitzt. Es ist bekannt, daß synthetisches wie direkt gewonnenes Phenol oft einen rötlichen Schimmer aufweist, der sich bis zu starker Rotfärbung steigern kann. Woher diese Rotfärbung kommt, ist noch nicht einwandfrei geklärt, wir wissen nur, daß Spuren von Eisen genügen, um Phenol zu verfärben.

Neben dem Phenol, dem Wassergehalt und dem Vorhandensein von Verunreinigungen beeinflußt auch der Katalysator Farbe und Durchsichtigkeit der Masse. Gewisse Katalysatoren erlauben die Herstellung heller resp. farbloser Resite. So werden in der

[1] C. 1913, II, 340.
[2] E. P. 110041.

Literatur zur Erreichung dieses Zieles vorgeschlagen: Natriumkarbonat[1], Ammoniumsulfid[2] und besonders Hydrazin[3], welche schon in der Technik zur Herstellung heller Resole verwendet worden sind. Die zahlreichen Versuche, die wir nach diesen Rezepten vorgenommen haben, haben jedoch gezeigt, daß die so erhaltenen Kondensate nicht heller sind als die nach obiger Reinigungsmethode nachbehandelten Produkte. Der Vollständigkeit halber sei noch darauf hingewiesen, daß Borsäure und Natriumphosphat, wenn sie der fast kondensierten Masse beigegeben werden und daraufhin die Kondensation eine halbe Stunde weitergeführt wird, Produkte erzeugen, die besonders licht- und luftbeständig, aber nicht farblos sind.

Des ferneren wurde beobachtet, daß die Durchführung der Kondensation mit 20 % Äthylalkohol (auf Phenol berechnet) sehr helle Produkte ergibt, die Kondensationsdauer aber verdoppelt wird.

Schließlich sei wiederholt, daß ein Überschuß an Formaldehyd, beispielsweise 6 Mol Phenol und 8 Mol Formaldheyd, zu sehr harten aber ziegelroten Resiten führt, und zwar auch dann, wenn statt Natronlauge Natriumkarbonat verwendet wird.

Im allgemeinen kann gesagt werden, daß ein Überschuß von Formaldehyd bei höherer Alkalikonzentration und Anwesenheit von Oxydationsmitteln dunklere Phenoplaste ergibt. Der Grund aller dieser Verfärbungen ist in der Bildung eines Farbstoffes während der Kondensation zu sehen, der als Aurin[4] identifiziert wurde.

Trotzdem die in der definitiven Ausführung angegebenen Vorkehrungsmaßnahmen und Reinigungsmethoden zur Erreichung eines hellen Produktes angewandt wurden, ist es nicht gelungen, dasselbe völlig farblos zu erhalten. Jedoch genügte der Helligkeitsgrad zur einwandfreien Durchführung der gestellten Aufgabe. Da auch bei sorgfältigster Herstellung der Kondensation geringe Unterschiede in der Farbtönung entstehen, haben wir davon abgesehen, die Farbzahl nach strengen optischen Methoden, etwa

[1] H. Lebach, Chem. Ztg. 1913, 734.
[2] Kunstst. **1**, 356 (1911); **2**, 10 (1912).
[3] C. 1921, II, 964.
[4] Trautenberg, Ztschr. f. angew. Ch. 1923, 515.

spektralphotometrisch, durchzuführen und uns damit begnügt, die Farbzahl nach den technischen Vorschlägen von Kurt Albert anzugeben, welche zur Reproduktion der vorgelegten Versuche als Prüfungsfaktor ausreichen dürften.

Die Farbzahl eines Harzes, Öles, Lackes usw. gibt an, wieviel Milligramm freies Jod in 100 ccm einer wässerigen Jod-Jodkaliumlösung von gleicher Farbtiefe enthalten sind. Das zu untersuchende Muster wird in der Durchsicht in einer Schichthöhe von 10 mm gemessen.

Die Bestimmung der Farbzahl des Resols hat Werte zwischen 2—3 ergeben. Was die Resite anbetrifft, können wir keinen absoluten Wert nennen, da die Phenoplaste nicht ganz luftbeständig sind und mit der Zeit dunkler werden. Immerhin war die Farbzahl nach einer 200stündigen Erwärmung auf 85° (Bedingung einer refraktometrischen Untersuchung) zwischen 4—6.

6. Endgültige Herstellung des für die refraktometrischen Messungen verwendeten Kunstharzes.

Nach den in den eben gegebenen Vorversuchen eingekreisten Möglichkeiten ergab sich für das Ausgangsmaterial der geplanten optischen Untersuchung folgendes Herstellungsverfahren:

560 g reines, destilliertes Phenol, 525 g einer klaren 40%igen Formaldehydlösung und 0,7 g Natriumhydroxyd werden in einem mit Rückflußkühler, Rührwerk und Thermometer versehenen Kolben 3 Stunden im Wasserbad erhitzt. Man gibt dann 7 g einer heißen 30%igen Borsäurelösung zu und führt die Kondensation während einer halben Stunde weiter. Die Lösung wird alsdann neutralisiert[1], abgekühlt und das sedimentierte Wasser abgegossen. Der Formaldehyd wird entweder von Anfang an vollständig zugesetzt oder die zweite Hälfte erst etwa nach einer Stunde; die nach der letzten Art hergestellten Produkte sind härter.

Die kondensierte Masse wird auf oben beschriebene Weise sorgfältig gereinigt, in einer Saugflasche bei 80° so lange evakuiert, bis Wasser, Formaldehyd und Phenol überdestilliert sind. Das

[1] Am bestem mit 2 n NaOH und Lackmus als Indikator.

entstandene Resol ist, wenn die Kondensation richtig durchgeführt wurde, klar und bei gewöhnlicher Temperatur fest, erweicht aber bei etwa 60° C. Sein spezifisches Gewicht beträgt 1,18.

C. Polymerisationsvorgang.

Zum Härten des Harzes läßt man die Temperatur von 80—90° ganz allmählich bis 120° ansteigen und fährt, nachdem diese Temperatur erreicht ist, noch einige Stunden mit der Polymerisation fort. Dabei ist wichtig, daß 95° C nicht zu früh überschritten werden, da sich sonst Blasen bilden. Dies tritt nach ca. 10 Stunden nicht mehr ein.

Werden keine Katalysatoren verwandt, so vollzieht sich der Übergang von Resol in Resit in ca. 24 Stunden. Das dabei entstandene Harz ist sehr hart und bleibt auch an der Luft hellgelb, wenn, wie in der Vorschrift vorgesehen, die Kondensation mit Borsäure versetzt worden ist.

Zur Durchführung der Polymerisation in dem optischen Instrument selbst, d. h. im vorliegenden Fall in einem Refraktometer nach Pulfrich, sind wir an eine Maximaltemperatur von 85° gebunden, da eine dauernde Beheizung desselben bei höherer Temperatur dem Instrument schaden würde. Es ist klar, daß dementsprechend die gesamte Polymerisation langsamer verläuft.

Wir haben nun die Frage untersucht, inwieweit ein so bei niedriger Temperatur polymerisiertes Harz mit einem bei höherer Temperatur, etwa 140°, gehärteten identisch ist. Zu dem Zweck polymerisierten wir dasselbe Resol bei verschiedenen Temperaturen und unterwarfen die so erhaltenen Resite einer trockenen Destillation.

Dadurch sollte der Gehalt an Wasser und an abspaltungsfähigem Phenol bestimmt werden, um über die Möglichkeit der Reproduktion Aufschluß zu erhalten. Es hat sich gezeigt, daß die Phenolanalysen gut übereinstimmten, während der Wassergehalt verschiedene Werte ergab. Dieses Resultat war zu erwarten, wenn man sich daran erinnert, daß ein wasserhaltiges Resol ein trübes Resit bildet, und zwar besonders, wenn man rasch erwärmt, das Resit jedoch klar bleibt, wenn die Temperatur

nur ganz allmählich gesteigert wird. Im zweiten Fall hat das Wasser während des Härtungsprozesses entweichen können; fast jedes trübe Resit wird durch sehr langes Erhitzen klar. Es braucht aber oft mehrere Wochen langes Erhitzen auf 110°, bis die letzten Reste Wasser oder Formaldehyd, die die Trübung verursachen, entfernt sind.

Nach unseren Erfahrungen sind die durch Erwärmung auf 85° während 175 Stunden gebildeten Resite den bei höheren Temperaturen gehärteten Harzen gleich, sofern man zwei Resite als absolut gleich bezeichnen darf. Wir haben sogar die Temperatur noch herabgesetzt und dann durch entsprechende Verlängerung der Polymerisationsdauer ebenso harte Harze bekommen. Wir möchten hier darauf aufmerksam machen, daß die Polymerisation nicht als beendet betrachtet werden kann, wie man gewöhnlich glaubt, wenn das Gewicht des Produktes während des Erwärmens konstant bleibt. Versuche haben uns im Gegenteil gezeigt, daß die Refraktionskurve sich noch ändert, wenn das Gewicht schon lange konstant ist; es würde deshalb nicht richtig sein, die bei verschiedenen Temperaturen gehärteten Harze als vollkommen polymerisiert zu betrachten mit der Begründung, daß ihr Gewicht konstant bliebe. Wir werden im Schlußteil dieser Arbeit auf diese Frage zurückkommen.

Wir dürfen aber annehmen, daß zwei Resite gleich sind, wenn sie durch Polymerisation eines gleichen Resols entstanden sind und durch trockene Destillation dieselbe Menge Phenol liefern.

D. Prüfung der Polymerisate.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, ist trotz der dort gegebenen Konstitutionsformeln die Konstitution der Resite noch nicht völlig aufgeklärt. Die nachfolgenden Untersuchungen sind indessen nicht von diesem Gesichtspunkt aus unternommen worden. Es kam uns vielmehr nur darauf an, durch die Untersuchung der Identität der Polymerisate den Wert der vorgenommenen optischen Messungen zu erhöhen und nach jeder Kondensation den Gehalt des Endproduktes an Wasser und Phenol zu be-

stimmen, wobei natürlich Grundbedingung ist, daß das als Ausgangsprodukt verwendete Resol auf das sorgfältigste nach obigen Angaben hergestellt wurde.

Die Resite enthalten etwas Wasser und außerdem eine bestimmte Menge freies, ungebundenes Phenol. Der Gehalt an Wasser und Phenol, der sich bestimmen läßt, ist ein Maß für die Reinheit des Harzes. Durch trockene Destillation werden noch, wie Herzog[1] feststellt, größere Mengen Phenol abgespalten, die wahrscheinlich in lockerer Form als Phenyläther $-O \cdot C_6H_5$ im Harz gebunden vorliegen. Es ist wichtig, diese Menge zu bestimmen, da sie bis zu einem gewissen Grade nicht nur als Maßstab für die Reinheit des vorliegenden Produktes dienen kann, sondern vor allem auch als Mittel zur Beurteilung der Reproduzierbarkeit der hergestellten Kunstharze, wie wir dies bereits im vorigen Abschnitt ausgeführt haben.

1. Wasserbestimmung.

100 g des zu untersuchenden Harzes wurden fein gepulvert und in einem Erlenmeyerkolben mit 400 g Xylol so lange der Destillation unterworfen, bis das Destillat etwa der Hälfte des verwendeten Xylols entsprach. Das Volumen des abdestillierten Wassers wurde gemessen, wobei die Anzahl der Kubikzentimeter den Wassergehalt der Probe in Prozenten angab (nach einer Methode von Schläpfer[2]).

Die für die optischen Messungen verwendeten Harze haben nach einer Polymerisationsdauer von 175 Stunden auf 85° einen Gehalt von 0,5—0,7% Wasser ergeben. Resole, die nicht lang genug evakuiert worden waren, ergaben für die Resite Werte von 1—2%, ein Gehalt, der bei trüben Produkten noch höhere Werte erreichte.

2. Phenolgehalt (freies Phenol).

1 g des feingepulverten Resits wurde in 100 ccm Toluol suspendiert und 50 ccm des Toluols überdestilliert. Das Destillat

[1] Ztschr. f. angew. Ch. **34**, 97, 159 (1921); C. 1921, II, 1067; IV, 195.
[2] Ztschr. f. angew. Ch. **27**, 52 (1914).

wurde mit n/5 NaOH ausgeschüttelt und nach der Abtrennung derselben der Wasserdampfdestillation unterworfen.

In dem neuen Destillat wurde der Phenolgehalt auf folgende Weise bestimmt (Kopperschaarsche Methode[1]).

In eine mit gut eingeschliffenem Stöpsel versehene Flasche bringt man 10 ccm der Phenollösung, 50 ccm einer Kaliumbromid-Kaliumbromat-Lösung (7 g Bromkalium und 1,6702 g Kaliumbromat im Liter), dazu 15 ccm 50 %ige Schwefelsäure und schüttelt kräftig durch. Es scheiden sich Tribromphenol und Tribromphenolbrom ab. Nach etwa 10—15 Minuten fügt man 10 ccm einer Jodkaliumlösung (125 g im Liter) hinzu, schüttelt um und titriert nach einigen Minuten das ausgeschiedene Jod mit n/10 Thiosulfat und Stärkelösung als Indikator zurück.

1 ccm n/10 Thiosulfatlösung entspricht 0,001934 g Phenolnatron oder 0,001567 g Phenol. Durch einen der Bestimmung vorausgehenden Blindversuch stellt man das Verhältnis der Kaliumbromid-bromat-Lösung gegenüber der Thiosulfatlösung fest. Die Analysen des verwendeten Harzes ergaben einen Gehalt von 0,4 % Phenol.

3. Trockene Destillation und Bestimmung des abgespaltenen Phenols.

6—7 g des reinen Resits wurden sehr sorgfältig einige Stunden bei 125—130° getrocknet und erst dann der trockenen Destillation unterworfen. Diese Destillation wurde in einem 50 ccm Fraktionierkolben und im Stickstoffstrom ausgeführt und das Destillat in einen gut gekühlten Kolben eingeleitet. Bis 180° C gingen ca. 0,3 ccm Flüssigkeit über, welche hauptsächlich aus Wasser bestand. Dieses Volumen überdestillierten Wassers entsprach ungefähr 4—5 % Wasser.

Andererseits ergab aber eine Wasserbestimmung mittels der Xylolmethode einen Gehalt von etwa 0,6 %. Die Verschiedenheit dieser beiden Zahlen läßt sich wie folgt erklären. Während die Xylolmethode sozusagen nur die Feuchtigkeit des Produktes

---

[1] Z. f. analyt. Ch. **15**, 233 (1876).

bestimmt, gelingt es durch trockene Destillation, sämtliches in dem Resit enthaltene Wasser auszutreiben, also auch das Wasser, welches noch in vollständig getrocknetem Harz enthalten ist. Daraus geht hervor, daß das so gebundene Wasser erst durch längeres Erhitzen bei 180° C in volle Freiheit gesetzt werden kann.

Die Temperatur wurde ganz allmählich bis zu 320—330° gesteigert, bis das Resit vollkommen verkohlte. Das Destillat wurde auf 100 ccm mit destilliertem Wasser verdünnt und die Menge an abgespaltenem Phenol durch die Kopperscharsche Methode bestimmt.

Nach W. Herzog[1] schwankt diese Menge zwischen 17% und 24%. H. Lebach[2] hat ein reines feingepulvertes Bakelit C der trockenen Destillation unterworfen und einen Wert von ca. 14% Phenol bzw. Kresol gefunden.

Die von uns hergestellten Resite ergaben geringere Mengen Phenol, und zwar 13,6 — 12,6 — 10,8 — 10,6%, das endgültige Harz sogar nur 8,08 — 8,30 — 8,45% abgespaltenes Phenol (dabei werden die Kresole als Phenole berechnet).

Von einem reinen durchsichtigen Bakelit C wurden von uns durch dasselbe Verfahren 13,1% Phenol abgespalten. Dadurch wird erwiesen, daß unsere überraschend niedrigen Resultate nicht etwa auf experimentellen Fehlern beruhen können.

Wir haben die optischen Messungen mit Resiten durchgeführt, die zwischen 8,0% und 8,5% Phenol abgespalten haben.

Hier sei die Ansicht von A. E. Blumfeld[3] diskutiert, welcher die Meinung vertritt, daß reine Resite als eine sauerstofffreie Verbindung zu betrachten seien, und daß auf dem Wege der trockenen Destillation zutage tretende Phenole von den in dem Kondensat enthaltenen Novolacken herrühren. Er ist ferner der Meinung, daß diese Novolacke durch die Reinigungsprozesse nicht entfernt werden und sich durch Ausschütteln des gepulverten Resits mit Alkoholen nicht extrahieren lassen.

---

[1] Ztschr. f. angew. Ch. **34**, 37, 159 (1921).
[2] Chem. Ztg. **66**, 643 (1929).
[3] Chem. Ztg. **66**, 493 (1929).

Diese Auffassung von Blumfeld, die auch an anderer Stelle in der Literatur angegriffen wurde, widerspricht namentlich unserer Beobachtung, daß Resole, die durch Kondensation mit wenig Natronhydroxyd, z. B. 0,1 %, oder sogar mit Borsäure weiter kondensiert wurden, eine geringere Menge an abgespaltenem Phenol ergeben, als solche, die in stark basischer Lösung kondensiert wurden, welche letztere demnach eine geringere Menge an Novolacken enthalten müßten.

III. Refraktometrische Messungen.

A. Allgemeines.

Nachdem nun ein für die geplanten Messungen geeignetes Resol hergestellt und mit genügender Genauigkeit reproduziert werden konnte, wurden die eigentlichen refraktometrischen Messungen ausgeführt. An dieser Stelle sei erwähnt, daß die im vorigen Kapitel zusammengestellten Erfahrungen aus Gründen der Darstellung zum Teil aus den im folgenden zu gebenden Untersuchungen heraus genommen wurden, während sie in Wirklichkeit gerade durch die einsetzenden refraktometrischen Messungen veranlaßt und gesammelt wurden. Wie wir im folgenden sehen werden, haben die anfänglich mit weniger ausführlichen Methoden gereinigten Produkte bei der einsetzenden Untersuchung versagt, so daß wir, auf die Vorarbeiten zurückgreifend, uns erneut mit der Herstellung tauglicher Resole beschäftigen mußten. Denn diese Resole mußten erlauben, die Veränderung des Brechungsindex des Lichtes unter verschiedenen Bedingungen mit zunehmender Polymerisation zu verfolgen. Hier hat es besonders interessiert, ob der Eintritt der Polymerisation oder die verschiedenen Stufen derselben Änderungen in den physikalischen Konstanten bewirken, so daß die Kurven, welche die Abhängigkeit des Brechungsvermögens von der Polymerisationsdauer und mithin von der Polymerisation selbst zeigen, Unregelmäßigkeiten und Knickpunkte aufweisen, die besonders bei der Anwendung von Katalysatoren erwartet werden durften. Dabei kam es darauf an, die Messungen mit genügender Präzision auszuführen, damit

auch die kleinsten Schwankungen des Kurvenbildes der Beobachtung nicht entgingen.

Zur Durchführung dieser Messungen wurde eine Apparatur aufgebaut, die es erlaubte, die Lichtbrechung bei jeder beliebigen Stufe der Härtung mit großer Genauigkeit zu bestimmen. Die Temperatur, bei welcher die Härtung durchgeführt wurde, war 72°, 78° und 85° C, wobei Versuchsserien mit und ohne Katalysatoren gemessen wurden. Es ist dabei selbstverständlich notwendig, daß die Polymerisation im Instrument selbst vor sich geht, was die angewandte Apparatur erlaubte.

B. Beschreibung der verwendeten Apparatur.

Während sich das Brechungsvermögen mit der Polymerisation wenig ändert, besteht bekannterweise bei verschiedenen Substanzen eine mehr oder weniger große Abhängigkeit des Brechungsvermögens von der Temperatur. Diese Abhängigkeit ist bei den vorliegenden Produkten — den Resolen — eine sehr ausgeprägte, so daß der Temperaturkonstanz die größte Aufmerksamkeit gewidmet werden mußte. Zu der umstehend wiedergegebenen Skizze der verwendeten Apparatur ist folgendes zu sagen:

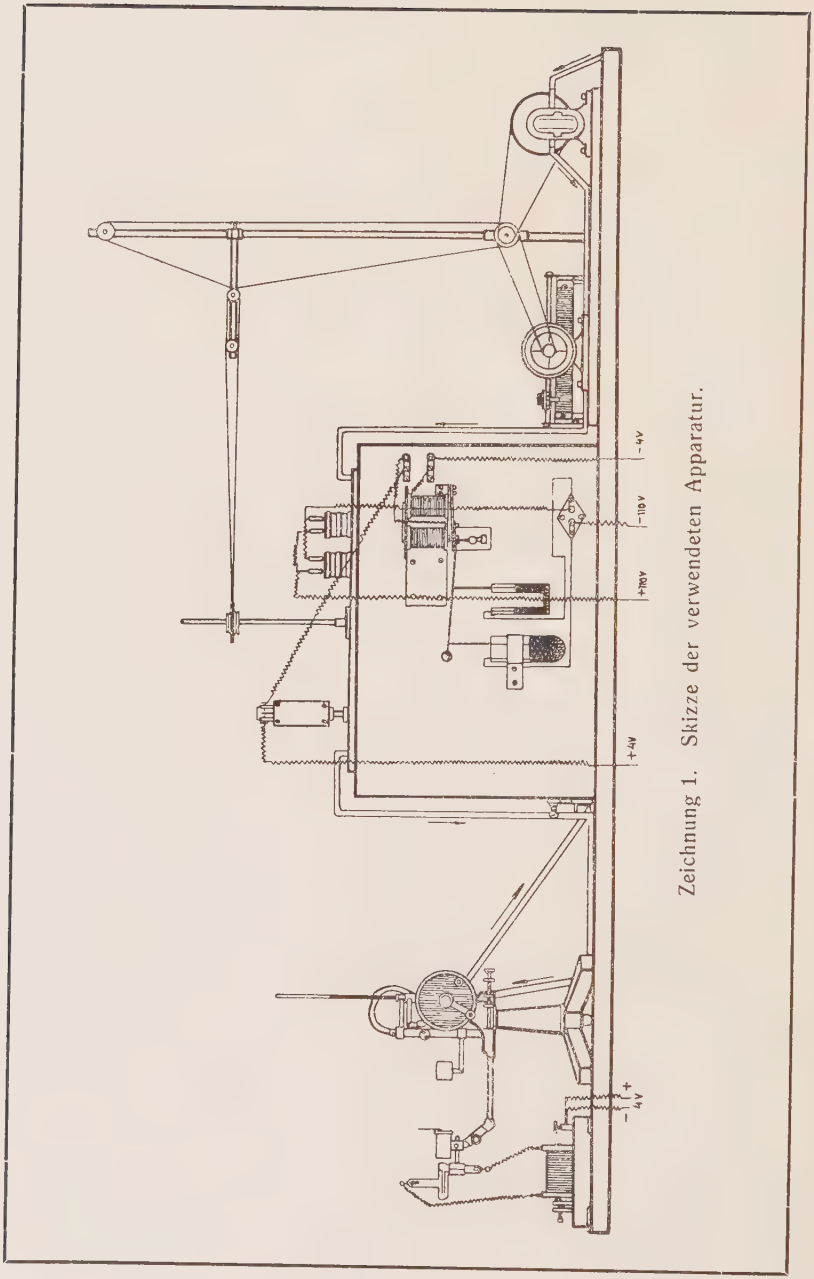
In der Mitte der Zeichnung haben wir einen Thermostaten mit 23 Liter Kapazität. Er wird mit zwei Tauchsiedern von 350 Watt beheizt, ist mit einem Rührwerk versehen und besitzt außerdem einen sehr genauen automatischen Temperatur-Regulator.

Rechts von diesem ist ein elektrischer Motor angebracht, der das Rührwerk und eine hydraulische Pumpe (ganz rechts in der Zeichnung) antreibt.

Links vom Thermostaten befindet sich das Refraktometer nach Pulfrich. Zur Beleuchtung dient ein mit Helium beschicktes Geißlerrohr.

Die Wasserleitungen zeigen Weg- und Flußrichtung des Heizwassers.

Die kleine, links unten am Thermostaten angebrachte Glüh-



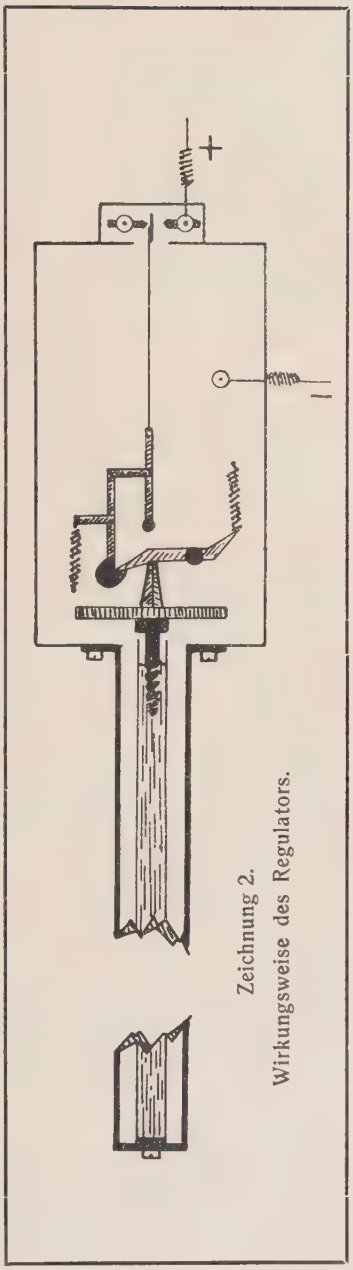
Zeichnung 1. Skizze der verwendeten Apparatur.

lampe dient zur Beleuchtung der Winkelablesung.

Wir haben uns zum Refraktometer von Pulfrich entschieden, weil dieses die Härtung des Harzes unter normalen Bedingungen erlaubt, d. h. das Resol polymerisiert sich auf dem Prisma, als ob es in einer Form wäre. Außerdem ist es mit dem Pulfrichschen Refraktometer möglich, die Temperatur innerhalb gewisser Grenzen leicht und sehr genau einzustellen.

Im Refraktometer von Abbe z. B. hätte sich das Harz nicht unter normalem Druck polymerisiert; es würde auch sonst nicht den normalen Bedingungen entsprochen haben, da dort das Harz zwischen den beiden Prismen in einer sehr dünnen Schicht eingeschlossen ist und chemische Änderungen während des Härtungsprozesses eintreten können, die sonst in einer Gießform nicht eingetreten wären (Entweichen des noch vorhandenen Wassers).

Die Verwendung der bekannten Wasserglaskitte (Wasserglas + Natriumcarbonat oder Calciumcarbonat usw.) haben sich als ungeeignet erwiesen, weil sie ein zu großes Haftvermögen zeigen, das nicht erlaubt, nach beendeter Polymerisation das Polymerisationsgut mit dem Glasrohr gemeinsam zu entfernen. Wir haben deshalb Gummi



Zeichnung 2.
Wirkungsweise des Regulators.

arabicum verwendet, mit dem wir sehr gute Erfahrungen gemacht haben.

Die Regulierung der Temperatur im Thermostaten vermittels Quecksilberregulator hatte sich als zu ungenau erwiesen, so daß wir uns eines Invar-Regulators bedienten.

Zeichnung 2 zeigt die Wirkungsweise dieses Regulators, der auf den verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Invar und Messing beruht, mit genügender Klarheit, so daß sich eine nähere Erläuterung erübrigt.

C. Die Refraktionsmessungen.

Die Refraktionsmessungen selbst werden so ausgeführt, daß das durch Wärme kontinuierlich sich polymerisierende Produkt einer dauernden Beobachtung unterzogen wird. Dazu wird die kondensierte Masse in den Aufsatz des Prismas des Pulfrich-Apparates gegeben und die gewünschte Polymerisationstemperatur durch die Zirkulation eines Warmwasserstromes in dem Heizkörper und dem Prisma selbst erzielt.

Bei 72° C benötigt ein nicht katalysiertes Kondensat zirka 200 Stunden zur völligen Härtung.

Bei den aufgestellten Polymerisationskurven entspricht die Ordinate dem Brechungsindex, während die Abszisse den zeitlichen Verlauf des Vorganges darstellt. Dabei ist der Brechungsindex bei der Temperatur der Polymerisation selbst gemessen und nicht auf eine Temperatur von 20° umgerechnet, da wir den wirklichen Wert des Brechungsindex für weniger wichtig hielten als seine Veränderung im Verlaufe der Polymerisation. Die Versuche, welche diese Kurven lieferten, wurden während acht Tagen ohne Unterbrechung, also auch nachts, mit konstanter Temperatur betrieben. Zu diesem Vorgehen waren wir genötigt, da es sich gezeigt hat, daß Unterbrechungen der Versuche die Kurvenbilder entstellen, wobei die Polymerisation bei der intermediären Abkühlung auf 20° und der Wiedererhitzung auf 72° sich in diesen Intervallen der Beobachtung entziehen würde, mit anderen Worten — die Periode zwischen Erkaltung und Wieder-

erwärmung würde eine unkontrollierbare Verschiebung des Abszissenpunktes ergeben. Die Ablesung des Brechungsindex wurde in Abständen von einer Stunde vorgenommen in einer Periode langsamer Polymerisation, aber viel häufiger bei rascher Veränderung des Produktes. In diesen Perioden gingen wir bis auf sechs Ablesungen pro Stunde.

Des ferneren muß bemerkt werden, daß am Anfang des Versuches, d.h. in den ersten 10 Stunden, die Steigerung des Brechungsindex nicht der chemischen Veränderung allein zugeschrieben werden darf, die Verdampfung der noch im Resol enthaltenen flüchtigen Stoffe, welche während dieser Zeit entweichen, wirkt anfänglich ebenfalls auf den Brechungsindex ein. Diese Reststoffe setzen sich zusammen aus flüchtigen Substanzen, die trotz sorgfältigster Evakuierung im Resol verblieben sind, und Wasser, welches sich während der Polymerisation durch weitergehende Kondensation bildet.

Mit der mit der Polymerisation parallel gehenden Verflüchtigung ist selbstverständlich eine merkliche Gewichtsabnahme verbunden. Da es nun unmöglich war, die Veränderung der polymerisierenden Masse in dem Apparat selbst zu verfolgen, wo dieselbe eingeschlossen ist und nicht beobachtet werden kann, haben wir jeweils eine Vergleichspolymerisation angestellt, die mit einer gleichen Menge desselben Resols, unter den völlig gleichen Raum-, Form- und Temperaturverhältnissen vorgenommen wurde. Diese Parallelpolymerisation wurde in einer Form in den Thermostaten gegeben und während des ganzen optischen Experimentes der gleichen Temperatur ausgesetzt. Dadurch war die Möglichkeit gegeben, die Durchsichtigkeit, die Härte und darüber hinaus den Gewichtsverlust festzustellen.

Der Brechungsindex wurde nach der Formel $n = \sqrt{N^2 + \sin^2 \alpha}$ berechnet, wobei N der Refraktionskoeffizient des Prismas für die in Betracht kommende Linie des Heliumspektrums ist und α den abgelesenen Winkel wiedergibt. In dem durch das Licht der Heliumröhren gelieferten Spektrum haben wir drei Linien beobachtet, nämlich eine rote Linie 6678, eine gelbe 5876 und eine grüne 5016. Dabei ist die gelbe Linie am leichtesten mit Präzision festzuhalten, ganz besonders, wenn die zu untersuchenden Massen

sich in einem fortgeschrittenen Polymerisationszustand befinden. Für diese Wellenlänge wurde jeweils der Brechungsindex bestimmt. Dabei wurde nicht unterlassen, während der Polymerisation ebenfalls die Lage der beiden anderen Linien festzustellen, wobei die Dispersion der Linien in großen Zügen konstant bleibt, wenn man von einigen noch zu behandelnden Spezialfällen absieht.

Um nun das N des Prismas für die besagten Heliumlinien zu bestimmen, wurde eine Hilfsmessung mit einer Flüssigkeit von bekanntem Refraktionskoeffizienten durchgeführt. Wir wählten hierzu Schwefelkohlenstoff, dessen Brechungsindex beinahe dem des Resols gleichkommt. Wir wiederholen nochmals, daß die Werte für n sich auf die angewandten Polymerisationstemperaturen beziehen, wobei für die genauen Werte von n der Temperaturkoeffizient berücksichtigt werden müßte.

Wir begegneten nun der Schwierigkeit, den Anfang des eigentlichen Kurvenverlaufes, mit anderen Worten, den Abszissenpunkt 0 zu identifizieren, da es bei nichtkatalysierten Produkten zirka 3—4 Stunden benötigt, bis sich — auch bei konstanter Temperatur — die Konstanz des Brechungsindex eingestellt hat. Diese Vorerwärmungszeit von 3—4 Stunden kann bei katalysierten Produkten durch raschere Einstellung der Konstanz reduziert werden. Dabei bleiben die anfänglichen Schwankungen unaufgeklärt, doch können dieselben auch Polymerisationsphänomenen zugeschrieben werden. In dieser Anfangsperiode ist die Masse noch sehr wenig viskös, und die Steigerung der Viskosität tritt erst später ein. Der Abszissenpunkt 0 liegt deshalb im allgemeinen nach einer Vorheizungsperiode von 3—4 Stunden, in welcher Schwankungen unausweichlich sind.

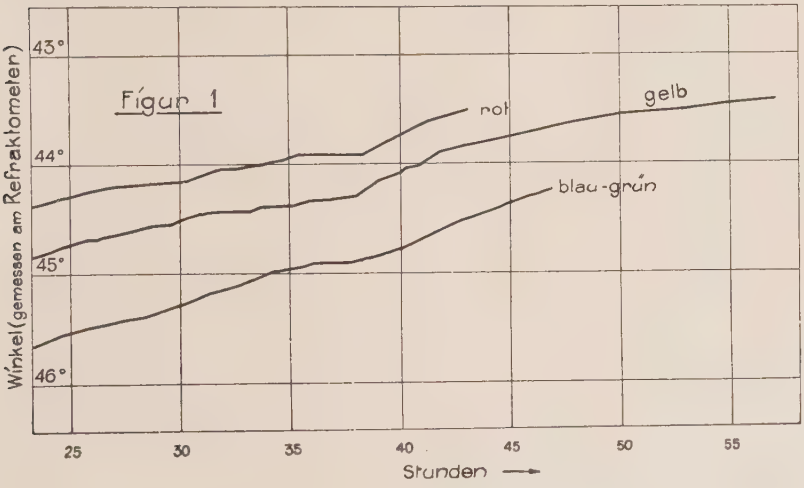
Wir können die vorgenommenen Refraktionsmessungen nun in folgende Gruppen zusammenfassen:

1. Unkatalysierte Resole, die bei 72° polymerisiert wurden.
2. Unkatalysierte Resole, die bei höheren Temperaturen polymerisiert wurden.
3. Katalysierte Resole, die bei 72° polymerisiert wurden.
4. Katalysierte Resole, die bei höheren Temperaturen polymerisiert wurden.

1. Unkatalysierte Resole, die bei 72° C polymerisiert wurden.

a) Resole, die sich während der Polymerisation getrübt haben oder Trübungen zeigen.

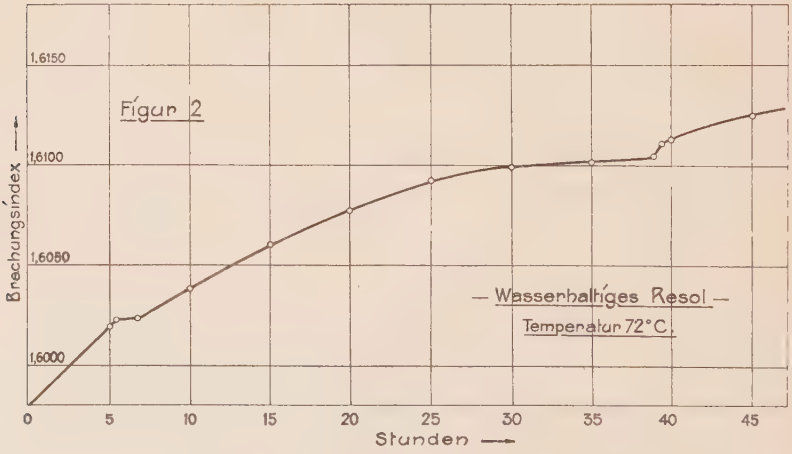
Die anfänglichen Refraktionsmessungen waren wenig befriedigend, da schon nach den ersten 40—50 Stunden die Spektrallinien ihre Klarheit und Schärfe einbüßten und somit genaue Ablesungen verunmöglicht wurden. Es hat sich gezeigt, daß diese Störung auf eine leichte Trübung der polymerisierten Masse zurückzuführen war. Allerdings blieb ein in einem Reagenzglas erhärtetes Produkt klar, während das gleiche im Refraktometer polymerisierte eine Trübung zeigte. Diese läßt sich wohl auf restliche Spuren von Wasser und Formaldehyd, welche sich nicht verflüchtigen konnten, zurückführen. Die Linien verloren nicht nur an Schärfe, sondern die Veränderung der Brechung und der Dispersion war nicht mehr konstant, wie dies aus dem Kurvenbild Figur 1 ersichtlich ist.



b) Visuell klare, aber optisch trübe Resole.

Nach dem eben erwähnten Fehlschlag, der uns, wie bereits erwähnt, zu Verbesserungen der Ausgangsprodukte nötigte, haben wir neue Kondensationsversuche unternommen. Wir haben im

Zusammenhang damit festgestellt, daß die Kondensation zu weit geführt war und daß das im Resol enthaltene Wasser sich durch Evakuieren nicht mehr entfernen ließ. Dementsprechend haben wir die Kondensationsdauer verkürzt und die Dauer der Auswaschung beträchtlich verlängert. Es ist selbstverständlich, daß die Ausbeute durch dieses Vorgehen verringert wurde. Dieses so hergestellte Produkt wurde nun ebenfalls einer Polymerisationsmessung unterworfen, die folgende interessante Beobachtung ergab. Es hat sich gezeigt, daß Produkte entstehen können, welche wohl für das Auge vollständig durchsichtig zu sein scheinen, die aber dennoch bei den optischen Messungen Störungen aufweisen, deren Wirkung ähnlich der der Trübungen ist. Da es sich hierbei offenbar um Trübungen von kolloider Feinheit handeln muß, die sich dem visuellen Beobachtungsvermögen entziehen, unterscheiden wir zwischen Produkten, welche visuelle Trübungen aufweisen, im Gegensatz zu solchen, bei denen die Trübungen nur optisch beobachtet werden können, wodurch wir die Gruppierung: visuell klare und optisch klare Produkte unterscheiden. Bei solchen Produkten war bereits nach 50 Stunden die Beobachtung so weit beeinträchtigt, daß die Fortführung der Messung verunmöglicht wurde. Bis zu diesem Punkt war der Verlauf der Kurve durchaus so, wie sie sich weiter unten als den normalen Verlauf ergeben hat.



Ein einziges Mal hatten wir sogar ein Resol in Untersuchung, welches wohl nach 50 Stunden die durch optische Trübung erzeugten Meßschwierigkeiten zeigte, sich aber sonderbarerweise nach Fortsetzung der Erwärmung wieder aufhellte, so daß die Messung bis auf 150 Stunden fortgesetzt werden konnte. Erst nach dieser Zeit trat wieder eine visuelle Trübung auf, die dann natürlich weitere Messungen verunmöglichte (siehe Figur 2).

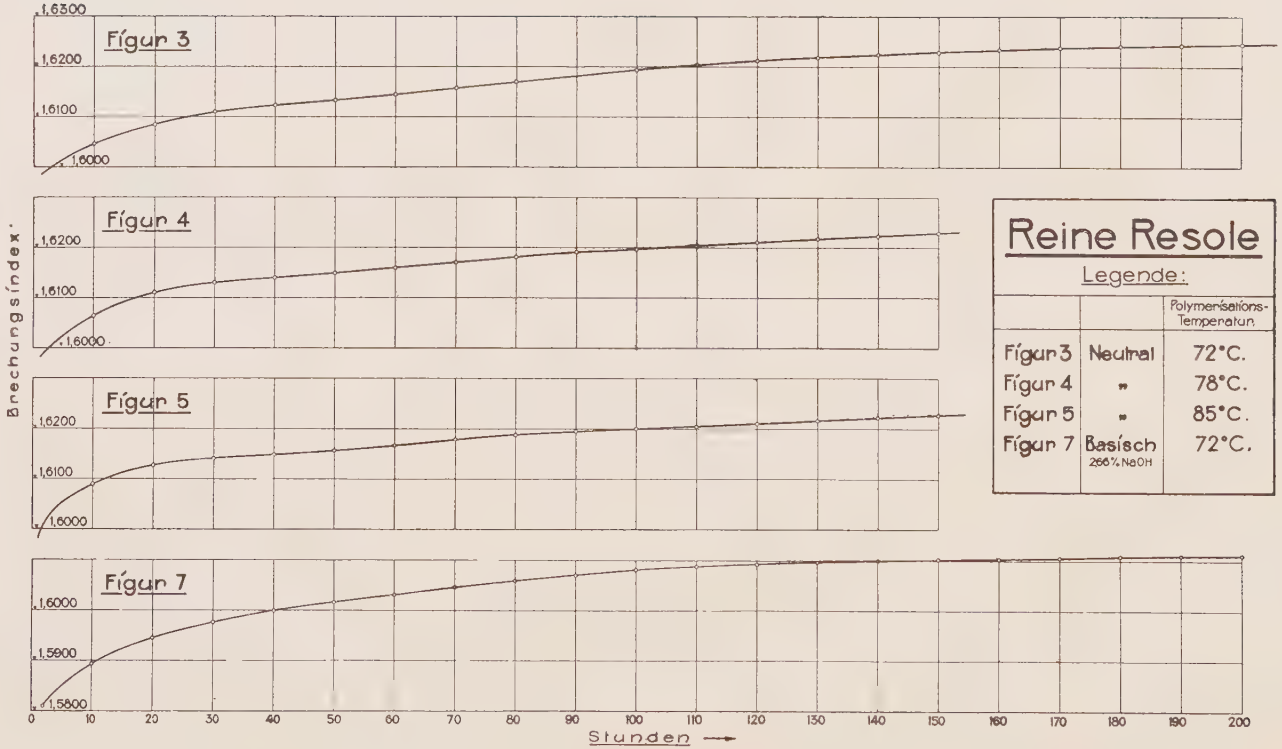
Es sei hierzu noch einmal erwähnt, daß auch während einer Schwankung keine sichtbare Trübung eingetreten war, und es bleibt die Frage offen, ob diese optische Trübung durch fortgesetzte Erhitzung eventuell im Sinne einer Verflüchtigung von Bestandteilen verschwand, oder ob die inneren Dispersitätsverhältnisse sich im Laufe des Versuches änderten.

c) Versuche mit visuell und optisch klaren Resolen.

Nachdem nun die im letzten Abschnitt erwähnte Reinigungsmethode soweit ausgebaut war, wie sie als definitive Formel in Kapitel II, Abs. 6, beschrieben wurde, war ein Ausgangsprodukt gegeben, welches nun sowohl visuell wie optisch ungetrübte Messungen vorzunehmen erlaubte.

Damit sind wir bei Figur 3 angelangt, welches die Darstellung des Polymerisationsvorganges anhand des Brechungsindex ohne jede störende Überlagerung zeigt. Wenn wir hierbei von den oben bereits besprochenen 3—4 Stunden Anlaßzeit absehen, die wir benötigen, um zu einer Konstanz der Ablesung zu gelangen, gibt uns der Verlauf des Brechungsindex ein absolut einwandfreies Bild.

Was den Endwert betrifft, gegen welchen der Brechungsindex konvergiert, so ist darüber folgendes zu sagen: Dieser ideale Grenzwert ist in 200 Stunden nicht erreicht worden, und es ist wohl anzunehmen, daß er überhaupt auch im Laufe von Wochen nicht erreicht werden kann. Gleichzeitig haben wir die Gewichtsveränderung der polymerisierenden Masse genau verfolgt, und zwar besonders anhand der Wägung der parallel unternommenen Polymerisationsversuche im Thermostaten, und beobachtet, daß auch nach dem Eintreten einer völligen Gewichtskonstanz der



Reine Resole

Legende:

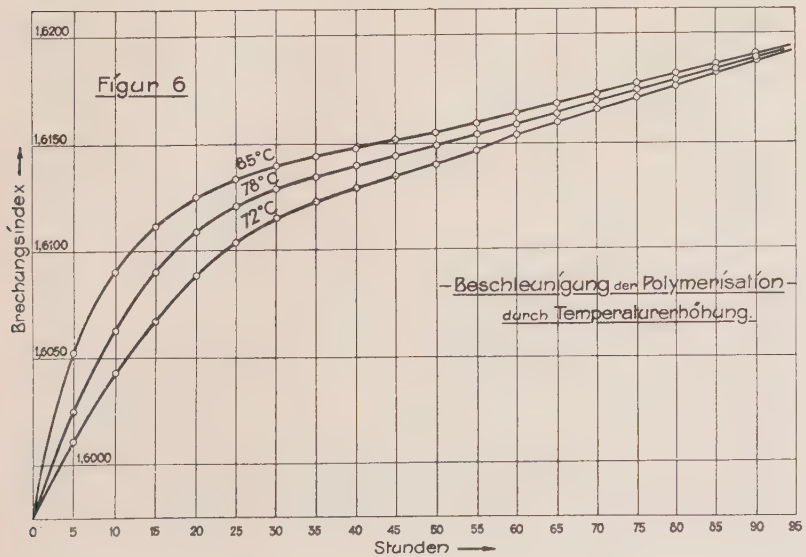
		Polymerisations-Temperatur
Figur 3	Neutral	72°C.
Figur 4	"	78°C.
Figur 5	"	85°C.
Figur 7	Basisch 266% NaOH	72°C.

Brechungsindex weiter im gegebenen Sinn ansteigt. Mit dieser Beobachtung wollen wir der Auffassung entgegentreten, die in der Literatur häufig ausgesprochen ist, daß der Polymerisationsvorgang als abgeschlossen betrachtet werden kann, wenn die Gewichtskonstanz erreicht ist.

Wir haben es für gut befunden, nach der Dauer von acht Tagen die Versuche abzubrechen, da das Resit in dieser Zeit seine maximale Festigkeit erreicht hatte und schon während der letzten 50 Stunden die Charakteristiken eines Bakelits zeigte, die man gewöhnlich mit dem Zustand Bakelit „C" bezeichnet.

2. Unkatalysierte Resole, die bei höheren Temperaturen polymerisiert wurden.

Nachdem es gelungen war, bei einer Temperatur von 72° C ein einwandfreies Kurvenbild zu erhalten (Figur 3), gingen wir daran, den gleichen Versuch bei Temperaturen von 78° resp. 85° C durchzuführen. Die Figuren 4 und 5 (Seite 52) entsprechen diesen Temperaturen und zeigen denselben allgemeinen Verlauf, wie die



Kurve des vorigen Abschnittes. Um die Resultate der drei letzten Kurven besser vergleichen zu können, wobei es sich erübrigt zu erwähnen, daß alle drei mit demselben Resol aufgenommen wurden, haben wir die Werte für n von den Temperaturen 78° und 85° C durch Umrechnung auf die Werte von n 72° reduziert.

Figur 6 zeigt die drei Kurven im gleichen Koordinatensystem, wobei die Ordinate um acht Fünftel erweitert und die Abszissen um einhalb reduziert worden sind. Wir sehen, daß die drei erwähnten Kurven bemerkenswerte Unterschiede während der ersten 100 Stunden aufweisen und daß sie dem gleichen Entwert entgegen streben. Leider war es nicht möglich, weitere Polymerisationsversuche bei höheren Temperaturen vorzunehmen, da die Bemühungen, bei höheren Temperaturen eine Temperaturkonstanz zu erreichen, auf Schwierigkeiten stießen. Eine einwandfreie Sicherheit, eine absolut konstante Temperatur zu erhalten, glückte nur bis 85° C. Besonders aber erlaubt das Instrument eine dauernde Erwärmung und Beanspruchung bei so hohen Temperaturen nicht.

3. Katalysierte Resole, die bei 72° C polymerisiert wurden.

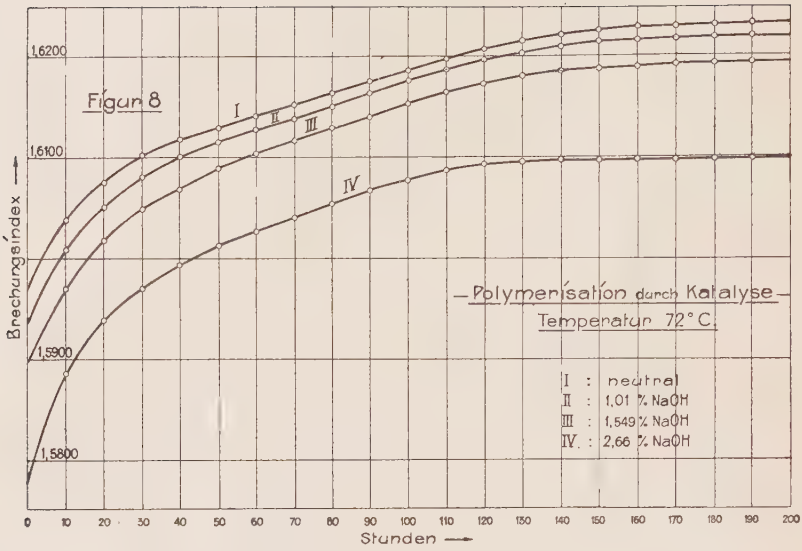
Wir wandten uns nun der wichtigen Frage zu, ob die Wirkung eines Katalysators auf die Polymerisationskurve einen prinzipiellen Einfluß ausübt. Dabei wurden sowohl saure wie basische Katalysatoren zur Anwendung gebracht. Als saure Katalysatoren wurden verwendet: Konzentrationen von 0,2 — 0,3 — 0,4 % von Salzsäure und Essigsäure. Diese sechs Versuche haben unbefriedigende Resultate ergeben auf Grund der Tatsache, daß sämtliche Produkte sich schon etwa nach 10 Stunden visuell trübten. Wenn wir dennoch diese Versuche mit einer sauren Katalysierung weiter verfolgt haben, so geschah es in der Hoffnung, daß es auch möglich sein müßte, ein durchsichtiges Produkt zu erhalten, wenn die Säurekonzentration niedrig genug eingestellt wird. Obwohl es in den Parallelversuchen möglich war, bei niederen Konzentrationen klare Produkte zu erhalten, scheiterten sämtliche Versuche, visuell klare Resole im Instrument selbst zu polymerisieren, durch das Auftreten von nesterartigen Trübungen.

Da keiner dieser Versuche über 50 Stunden mit Erfolg, d. h. ohne Trübung beobachtet werden konnte, haben wir sie aus dieser Zusammenstellung ausgeschieden. Diese Schwierigkeit war gemäß unseren Vorversuchen bei basischer Polymerisation weniger in Betracht zu ziehen, da mit basischen Katalysatoren leichter visuell durchsichtige Massen zu erhalten sind. Was wir nun als sichtbare Wirkung des Katalysators auf den Polymerisationsvorgang erwarteten, war vor allem eine Steigerung der Geschwindigkeit des gesamten Polymerisationsvorganges, der sich im Kurvenbild ausdrücken müßte, sowie ein Zusammenhang zwischen diesem Geschwindigkeitszuwachs und der Basizität. Weiter war natürlich nicht vorauszusehen, welche Wirkung der Katalysator auf die Regelmäßigkeit der Kurven ausüben könnte, in dem Sinne, daß seine Wirkung etwa Diskontinuitäten oder Knickpunkte des Kurvenbildes erzeugen könnte.

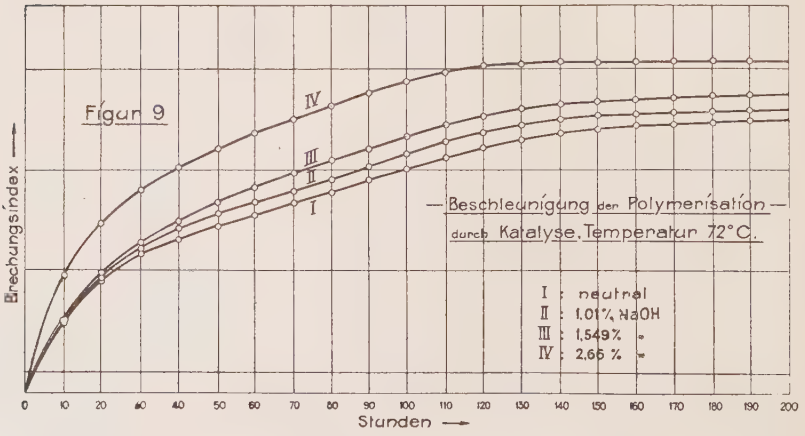
Als basischer Katalysator wurde Natronlauge in folgenden Konzentrationen verwandt: 1,01 %, 1,55 %, 2,66 %, außerdem 2,9 % und 3,12 %. Diese beiden letzten Versuche liegen aber bereits jenseits des zulässigen Maximums der Konzentration, so daß die Resole nach etwa 50 Stunden ihre optische Transparenz verloren. Wir sehen, daß hier dasselbe Phänomen wie in Abschnitt 1 eintritt, wobei wahrscheinlich der Zustand der optischen Trübung ein Zwischenzustand der optischen und visuellen Durchsichtigkeit und der visuellen Trübung darstellt. Die Erscheinung trat ohne vorherige Unregelmäßigkeiten plötzlich auf, womit das Experiment durch mangelnde Ablesungsmöglichkeiten abgebrochen werden mußte.

Figur 7 (Seite 52) zeigt das Kurvenbild einer Polymerisation, die mit 2,66 % Natronlauge durchgeführt wurde. Abgesehen von kleinen Schwankungen ist das Kurvenbild einem solchen einer nicht katalysierten Ausgangsstufe ähnlich.

Die nächste Kurve (Figur 8) zeigt die Zusammenstellung der verschiedenen Kurvenbilder in derselben Skizze, die dem gleichen Resol, aber verschiedenen Katalysatorkonzentrationen entsprechen. Die den Kurvenbildern entsprechenden Laugenkonzentrationen sind 1,01, 1,55 und 2,66 % NaOH, so daß die Nebeneinanderstellung der Skizzen gewisse quantitative Vergleiche über die



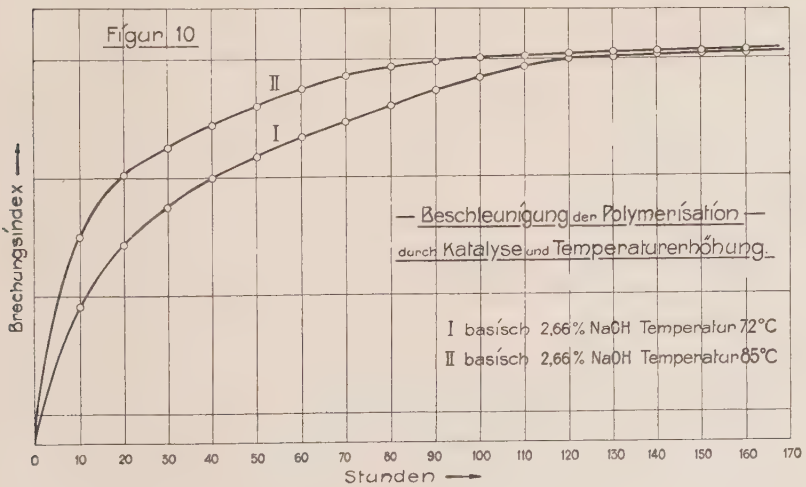
Wirkung der Katalysatorkonzentration gestattet. Besonders geht aber aus dieser Zusammenstellung hervor, daß die verschiedenen Kurvenbilder in einer gewissen Mittelzone, die bei den verschiedenen Kurven verschieden groß ist, einen parallelen oder doch annähernd parallelen Verlauf nehmen. Um dies noch besser vergleichen zu können, haben wir in der nächsten Figur (Figur 9)



das gleiche Kurvenmaterial zusammengestellt mit der einzigen Änderung, daß alle Kurven auf den gleichen Ursprung, auf den Abszissenpunkt 0, transportiert worden sind, wodurch natürlich die absoluten Ordinatenwerte verloren gehen. Aus dieser Zusammenstellung ist nicht nur obengenannte Parallelität deutlich ersichtlich, sondern es geht auch daraus hervor, daß die Steigerung der Katalysatormenge auf 2,66 % kein wesentlich verschiedenes Kurvenbild ergibt als bei niedereren Konzentrationen, obwohl, absolut gesprochen, Katalysatormengen von über 1 % schon als sehr bemerkenswerte Katalysierung angesehen werden müssen. Ferner ist überraschend, daß auch bei der Anwendung von Katalysatoren die Grenze des Refraktionswertes nach 150 Stunden noch nicht erreicht ist, was zu erwarten wäre, wenn die Wirkung des Katalysators in einer wesentlichen Beschleunigung der Polymerisation bestünde. Eine Diskussion dieses Kurvenmaterials erfolgt jedoch erst zusammenfassend in dem nächsten Kapitel.

4. Katalysierte Resole, die bei höheren Temperaturen polymerisiert wurden.

Ein Blick auf die Zusammenstellung der Kurve 10 zeigt, daß die Wirkung des Katalysators bei niederen Temperaturen weniger



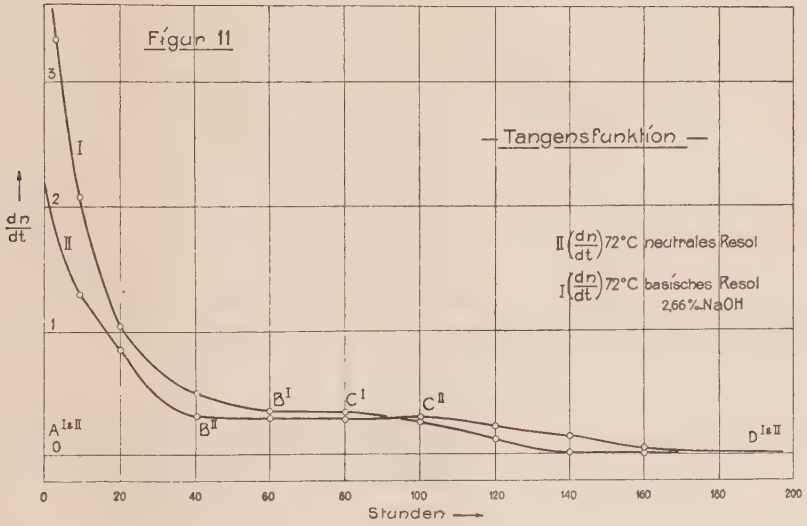
ausgeprägt ist als bei höheren. Angesichts der Unmöglichkeit, bei Temperaturen zu arbeiten, bei welchen solche Polymerisationen gewöhnlich durchgeführt werden, d. h. bei 90—95° oder 130—140°, haben wir zunächst eine neue Studienserie bei 85° und einer Katalysierung von 2,66% Natronlauge eingeschaltet, die in Bild 10 ihre Aufzeichnung findet.

Aus dieser Skizze geht hervor, daß die Temperatur die Wirkungsweise des Katalysators unterstützt, indem die Katalysierung bei höheren Temperaturen eine intensivere ist.

IV. Diskussion.

Nachdem in vorliegender Arbeit wohl zum erstenmal das Phänomen der Polymerisation eines Resols mit quantitativen Meßmethoden verfolgt wurde, soll vorliegende Zusammenstellung und Diskussion der Kurven einen Überblick über die wesentlichen und zum Teil neuen Resultate geben.

Um den Prozeß in seinen Einzelheiten, ganz besonders die Wirkung des Katalysators, am Kurvenbild deutlich hervortreten zu lassen, haben wir die Änderung von $\frac{dn}{dt}$ (die Tangenten) in einer besonderen Kurve aufgenommen, die in Figur 11 wiedergegeben ist.



Wir haben uns dabei aus allen aufgenommenen Kurven der Übersicht halber auf die Kurve des neutralen und maximal katalysierten Produktes beschränkt. Alle anderen Kurven zeigen einen prinzipiell ähnlichen Verlauf.

Aus dem in dieser Figur wiedergegebenen Kurvenbild ist nun das interessante Ergebnis sichtbar, daß der Verlauf der Reaktion in drei Stufen vor sich geht. Die erste Stufe ist längs der Abszisse AB, die zweite längs der Abszisse BC und die dritte längs der Abszisse CD. Wesentlich ist außerdem, daß der Kurvenverlauf durch die Anwendung von NaOH als Katalysator prinzipiell zwar nicht verändert ist, daß aber, wie aus den Kurvenbildern unverkennbar ersichtlich ist, in der ersten Periode des Erhärtungsprozesses, und zwar ausschließlich in der ersten, die Wirkung des Katalysators stark zum Ausdruck kommt, zunächst in einer Veränderung des Tangentenwertes, dann aber auch darin, daß der Grenzpunkt B, der die beiden Zonen der Kurve trennt, durch die Anwendung der Katalysatoren nach rechts verschoben wird.

Wenn über die Feststellung dieser reinen Versuchsergebnisse hinaus theoretische Erwägungen an diese Tatsache geknüpft werden dürfen, so wäre eine mögliche Deutung derselben die, daß die Polymerisation des Resols in dem ersten Abschnitt des Reaktionsverlaufes noch von einer Kondensation überlagert ist und somit die Veränderung des Breschungsindex durch diese chemische Reaktion und der damit verbundenen Wasserbildung usw. beeinflußt wird. Für diese Auffassung spricht auch die Tatsache, daß am Ende dieser Periode die Wasserabspaltung in vielen Fällen visuell beobachtet wurde. Der Einfluß der NaOH als Katalysator scheint sich dabei auf diese, die erste Stufe der Resitbildung charakterisierende Nachkondensation zu beschränken, indem er diese beschleunigt. Die Verschiebung des Punktes B nach rechts bedeutet außerdem, daß durch die Anwendung dieses Katalysators die Nachkondensation trotz ihrer Beschleunigung eine länger andauernde ist.

Im Kurvenabschnitt BC ist dann die Wirkung des Katalysators, wie schon erwähnt, erschöpft, so daß wahrscheinlich längs dieser Kurven eine reine unbeeinflußte Polymerisation stattfindet, die in allen Fällen den gleichen Verlauf nimmt.

Das Kurvenbild CD schließlich ist der charakteristische Reaktionsverlauf in seiner Endphase, in welcher das Polymerisat seinem Endwert zustrebt. $\frac{dn}{dt}$ konvergiert gegen 0.

Damit wäre die äußerst interessante und wesentliche Folgerung ausgesprochen, daß der Katalysator auf die eigentliche Polymerisation des Resols keinen Einfluß hat, seine Wirkung vielmehr nur in dem Gebiet ersichtlich ist, wo zweifelsohne noch eine Nachkondensation den Vorgang der Polymerisation überlagert.

Was schließlich die oben erwähnte Trübung anbetrifft, so sei dahin gestellt, ob zwischen optischer und visueller Trübung ein prinzipieller Unterschied gemacht werden kann oder nicht. Es kann sein, daß die optische Trübung auf einer außerordentlich feinen kolloiden Ausscheidung von Wasser beruht, es wäre auch denkbar, daß dieselbe durch inhomogene Polymerisation oder Agglomeration des Systems hervorgerufen wird.

Der Einfluß der Temperatur ist, wie schon erwähnt wurde, dahingehend zu charakterisieren, daß bei höheren Temperaturen die Wirkung des Katalysators eine ausgeprägtere ist.

Es sei hier nochmals betont, daß bei katalysierten wie nicht katalysierten Produkten nach 200 Stunden der Grenzwert noch nicht erreicht ist, so daß wir nach dieser Versuchsdauer, trotzdem nunmehr die Veränderungen nur noch äußerst gering sind, die Umwandlung als noch nicht beendet betrachten müssen.

Die Untersuchung des Mechanismus der Katalyse selbst eröffnet jedoch ein neues Thema.

V. Zusammenfassung der Resultate.

1. Einleitend wird ein kurzer systematischer Überblick über das Gesamtgebiet der Kunstharze gegeben und die grundlegenden Begriffe festgelegt.

2. Die aus der Literatur bekannten Vorschriften zur Herstellung von durchsichtigen, farblosen Resolen und Resiten werden diskutiert und die Einzelheiten der später angewandten Darstellungsmethode ausgearbeitet. Die Herstellung der Phenoplaste zerfällt:
   erstens in die Herstellung von Resolen unter Anwendung von verschiedenen Katalysatoren,
   zweitens in die Reinigung der Kondensate,
   drittens in die Polymerisation zu Resiten bei verschiedenen Temperaturen und
   viertens in die Analyse der so erhaltenen Resite.

3. Es wird eine Methode festgelegt, nach welcher ein Resol reproduziert werden kann, welches möglichst homogen und frei von Fremdsubstanzen ist und sich beim Übergang in ein Resit nicht trübt.

4. Es wird in diesem Zusammenhang besonders die Frage der Katalysierung des Erhärtungsprozesses untersucht und gefunden, daß zur Erreichung obigen Zieles nur ein basischer Katalysator in Betracht kommt, der eine Konzentration von 2,7 % NaOH nicht übersteigen darf.

5. Die Resole werden bei konstanter, erhöhter Temperatur einer Polymerisation unterworfen, und zwar derart, daß bei fort-

schreitender Polymerisation der Brechungsindex in einem Refraktometer nach Pulfrich kontinuierlich beobachtet werden kann. Parallel dazu werden Vergleichspolymerisationsproben außerhalb des Instrumentes unter sonst gleichen Bedingungen vorgenommen.

6. Diese Messungen werden unter Variation der Temperatur und der Katalysatoren jeweils über die Dauer von 200 Stunden ausgeführt, wobei in den meisten Fällen völlig klare Resite entstehen, in wenigen Fällen, aber zu charakteristischen Zeitpunkten, tritt eine Trübung ein. Neben dieser als visuelle Trübung angesprochenen Erscheinung wird beobachtet, daß unter gewissen Umständen bei völlig visuell klar bleibenden Produkten dennoch eine interne Veränderung stattzufinden scheint, die sich in einer Zerstreuung des in das Refraktometer einfallenden Lichtstrahls äußert und als optische Trübung bezeichnet wird.

7. Es wird festgestellt, daß selbst nach einer Versuchsdauer von 200 Stunden die Polymerisation ihren Endzustand noch nicht erreicht hat.

8. Die auf Grund der Versuche festgestellte Veränderung des Brechungsindex wird als Abhängigkeit von der Zeit graphisch dargestellt, wodurch eine Reihe von Kurven entsteht. Diese Kurven zeigen weder scharfe Knickpunkte noch Unstetigkeitsstellen. Eine genauere Auswertung derselben, insbesondere eine graphische Aufnahme der Tangensfunktionen, zeigt jedoch deutlich, daß der Härtungsprozeß in drei Stufen verläuft. Die erste ist durch eine relativ starke Zunahme des Brechungsindex charakterisiert und wird durch Zugabe von NaOH als Katalysator im Sinne einer rascheren Erhöhung der Dichte beeinflußt; während der zweiten Periode, bei der das Produkt praktisch schon erhärtet ist, nimmt die Dichte langsamer und in allen Fällen, d. h. ob katalysiert oder nicht, gleichmäßig zu. Im dritten Stadium endlich wird der Brechungsindex annähernd konstant und konvergiert gegen einen durch die jeweilig verwendete Katalysatormenge bestimmten Grenzwert.

Erhöhung der Temperatur hat auf den Verlauf des unkatalysierten Prozesses nur einen beschleunigenden Einfluß, während sie bei gleichzeitiger Anwendung von Katalysatoren deren Wirkung noch verstärkt.

9. Das gewonnene Material wird diskutiert und der möglichen Annahme Ausdruck gegeben, daß die Polymerisation dieser Produkte anfänglich von einer Kondensation überlagert ist und daß die Wirkung des Katalysators sich in der Beeinflussung dieser Nachkondensation erschöpft, die eigentliche Polymerisation dagegen von demselben nicht beeinflußt wird.

Curriculum vitae.

Ich, Gérard de Senarclens, wurde am 7. Mai 1906 in Versoix bei Genf als zweiter Sohn des Arztes Dr. Victor de Senarclens und seiner Ehefrau Jeanne geb. Malan (1909 gestorben) geboren. Nach dem Besuch der Primarschule und des Gymnasiums in Genf bestand ich daselbst das Abitur im Sommer 1925.

Anschließend begann ich das Studium der Chemie an der Universität Bern; nach zwei Semestern übersiedelte ich an die Universität Zürich, wo ich nach weiteren fünf Semestern meine Studien in der anorganischen und organischen Chemie beendete.

Meine Studien an diesen Universitäten wurden ergänzt durch Arbeiten im Analytischen Laboratorium bei Professor Vogtherr in Berlin im Sommer 1927 und durch organisch-präparative Übungen im Sommer 1929 bei Professor Fresenius in Wiesbaden.

Im Herbst 1929 bezog sich die Universität Basel, wo ich mich der physikalischen Chemie zuwandte und im physikalisch-chemischen Institut daselbst in den Semestern bis 1931/32 meine Dissertation unter Leitung von Professor Dr. A. Schmid ausführte.

Am Ende des Wintersemesters 1926 absolvierte ich eine praktische Tätigkeit in der Chemischen Fabrik Allondon-La Plaine, während ich im Sommer 1928 an den praktischen Übungen für Färberei der I. G. Farbenwerke in Höchst teilnahm. In den Universitätsferien des Jahres 1929 arbeitete ich zur Weiterbildung meiner praktischen Erfahrung auf dem Gebiete der Kondensation in den Metropole Works in England.

Ich besuchte während meiner Studienjahre Vorlesungen und Übungen der Herren Professoren:

Dr. Kohlschütter, Dr. Ephraim, Dr. Tambor, Dr. Greinacher, Dr. Hugi in Bern, Dr. Karrer, Dr. Gränacher, Dr. Waser, Dr. Henri, Dr. Nägeli, Dr. E. Meyer, Dr. Fueter, Dr. Schinz, Dr. Ernst, Dr. Niggli in Zürich, Dr. A. L. Bernoulli, Dr. Fichter, Dr. Hagenbach, Dr. Senn, Dr. A. Schmid, Dr. Bürki, Dr. Vischer und Dr. Wehrli in Basel.

Allen diesen Herren spreche ich an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank aus. Ganz besonders sage ich meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. A. L. Bernoulli, Vorsteher der Physikalisch-chemischen Anstalt, für seine freundliche Anteilnahme und Unterstützung, und Herrn Prof. Dr. A. Schmid für seine Anregungen zu dieser Arbeit und seine wertvollen Ratschläge meinen verbindlichsten Dank.